



**Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu**

Pekka Kuikka

Metallien pelkistäminen neste-neste-rajapinnalla.

Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma

Pääaine: Chemistry

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 25.5.2020.

Valvoja

Professori Lasse Murtomäki

Ohjaaja

Diplomi-insinööri Eemi Nieminen

Tekijä Pekka Kuikka		
Työn nimi Metallien pelkistäminen neste-neste-rajapinnalla.		
Koulutusohjelma Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma		
Pääaine Chemistry		
Työn valvoja Professori Lasse Murtomäki		
Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Eemi Nieminen		
Päivämäärä 25.5.2020	Sivumäärä 40+2	Kieli Suomi

Tiivistelmä

Työssä tutkittiin metallien pelkistämistä metallisuoloista kahden toisiinsa sekoittumattoman elektrolyytti-liuoksen välisessä rajapinnassa (interface between two immiscible electrolyte solutions, ITIES). Tutkitut suolat olivat indiumkloridi sekä koboltti-, kupari- ja nikkelisulfaatti. Orgaanisena faasina käytettiin ensiksi metyyli-isobutyryliketonia (MIBK) ja myöhemmin 1,2-diklorobentseeniä (DCB). Pelkistimenä oli orgaaniseen faasiin liuotettu dekametyyliferrosiiniä (DcMeFc). Reaktio ajettiin liuosten välisellä galvaanipotentiaalierolla, joka syntyi yhteisen ionin, tetrakis(pentafluorophenyl)boraatin (TB⁻) avulla. Se liuotettiin ve-sifaasiin- litium-suolana ja orgaaniseen faasiin bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-suolana.

Faasit sekoitettiin ravistelemalla niitä keskenään voimakkaasti, ja erottumisen jälkeen saatujen ve-sifaasien pitoisuudet analysoitiin induktiivisesti kytketyllä plasma emissiolla (OE-ICP) ja yksi erä polarografi. Keskimäärin saatiin pelkistettyä 88 % kuparin, 82% koboltin, 82% nikkelin ja 70 % indiumin ideaalista pelkistyksestä.

Tutkimuksen tuloksena voidaan todeta, että indiumin, koboltin, kuparin ja nikkelin pelkistäminen on mahdollista 1,2-diklooribentseeni-vesirajapinnalla.

Avainsanat Rajapinta, Metallin, Pelkistys, Koboltti, Neste-neste, ITIES
--

Author Pekka Kuikka

Title of thesis Reduction of metals in liquid-liquid interface

Degree Programme Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelman

Major Chemistry

Thesis supervisor Professor Lasse Murtomäki

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Eemi Nieminen

Date 25.05.2020

Number of pages 40+2

Language Finnish

Abstract

This thesis studies metal reduction at the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES). In the experiments, indium chloride, cobalt sulphate, copper sulphate and nickel sulphate were used as the source of the metal cations. First, methyl isobutylketone (MIBK) and later 1,2-dichlorobenzene (DCB) were used as the organic phase. Decamethylferrocene was used as the reductant in the organic phase, and the reaction was driven by the Galvani potential that was created by the distribution of the tetrakis(pentafluorophenyl)borate anion (TB⁻). It was dissolved as a lithium-TB salt in the aqueous phase and as a bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-TB salt in the organic phase.

The two phases were combined and shaken in a flask, and various concentrations in the water phase, gained after re-separation of the phases, were analysed using optical emission induction coupled plasma emission (OE-ICP) spectroscopy; one sample was analysed using polarography. On average, 88 % of copper, 82 % of cobalt, 82 % of nickel and 70 % of indium were reduced of their ideal reductions.

As the result of the experiment, it can be stated that the reduction of indium, cobalt, copper and nickel is possible using a 1,2-dichlorobenzene-water interface.

Keywords Interface, Metal, Reduction, ITIES, Cobalt, Liquid-liquid,

Esipuhe

Tämä diplomityö tehtiin vuonna 2019. Kiitos professori Lasse Murtomäelle, mielenkiintoisesta aiheesta sekä kaikesta tuesta ja pitkämielisyydestä diplomityön aikana.

Kiitos Hannu Revitzerille, joka suoritti kokeiden OE-ICP analyysit. Physical Chemistry and Electrochemistry tutkimusryhmälle ja Aalto-yliopiston kemian tekniikan korkeakoululle, jonka tiloissa kokeellinen työ suoritettiin.

Kiitos sukulaisille sekä ystäville kärsivällisyydestä ja avusta opintojen aikana. Kiitos rakkaalle äidilleni kaikesta tuesta ja avusta; ja rakkaalle isälleni kannustuksesta ja esimerkistä.

Otaniemi, 3.2.2020

Sisällysluettelo

Esipuhe	3
Lyhenteet.....	5
1. Johdanto	6
2. Tausta	7
2.1. Käytäntö	7
2.2. Käyttö	8
2.2.1. Laitteistot.....	9
3. Teoria.....	10
3.1. Rakenne	11
4. Kokeet.....	14
4.1. Menetelmät.....	15
4.1.1. Reagenssit.....	15
4.1.2. Laitteet.....	17
4.2. Metyyli-isobutyyliketoni-vesi ITIES.....	17
4.3. 1,2-diklooribentseeni-ITIES.....	20
5. Tulokset ja havainnot.	24
5.1. Tulokset	24
5.1.1. Indium.....	26
5.1.2. Koboltti	28
5.1.3. Kupari.....	30
5.1.4. Nikkeli	32
5.1.5. Ilman metallia	33
5.2. Havainnot	34
5.2.1. Indiumin pelkistys.....	34
5.2.2. Koboltin pelkistys.....	35
5.2.3. Kuparin pelkistys.....	36
5.2.4. Nikkelin pelkistys	37
5.2.5. Ilman metallia	38
6. Päätelmät.....	38
6.1. Johtopäätökset	40
Lähdeluettelo.....	41

Lyhenteet

BACl – Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium chloride; Bis(trifeenylfosfori)ammonium kloridi

BATB – Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate; Bis(trifeenylfosfori)amonium tertrakis(pentafluorifeenyli)boraatti

CV – Cyclic voltammetry, syklinen voltametria

1,2-DCB – 1,2-Dichlorodibenzene; 1,2-diklooribentseeni

DcMeFc – Decamethylferrocene; Dekametyyliferroseeni

DcMeFc⁺ – Decamethylferrocenium; Dekametyyliferrosenium

HMDE – Hanging mercury drop electrode; riippuva elohopeapisaraelektrodi

ITIES – The interface between two immiscible electrolyte solutions, kahden toisiinsa sekoittumattoman elektrolyyttiliuoksen välinen rajapinta

LiTB – Lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate; litium tertrakis(pentafluorifeenyli)boraatti

MIBK – Methyl isobutyl ketone; metyyli-isobutyliketonia

OE-ICP – Optical emission induction coupled plasma; induktiivisesti kytketty plasma emissio

Vis-UV – Visible ultraviolet spectrum; näkyvä ultraviolettispektri

1. Johdanto

Sähkökemia on yksi kemian perinteisimpiä osia. Se keskittyy hapetuspelkistysreaktioiden hyödyntämiseen ja tutkimukseen. Yleisimmin tämä tapahtuu käyttämällä elektrodeista ja elektrolyyttiliuoksesta koostuvaa sähkökemiallista kennoa. Elektrolyyttiliuos on jokin varausia kuljettamaan kykenevä liuos, joko siihen lisättyjen ionien tai liuottimen omien ionien (ns. ionisten nesteiden) avulla. Sähkökemiallisissa kennoissa elektrodeina toimivat yleensä kiinteät metallit, joilla kullakin on eri hapetus-pelkistyspotentiaalinsa. Elektrodien välille syntyy potentiaaliero, kun ne upotetaan elektrolyyttiliuokseen. Syntynyt potentiaaliero pyrkii purkautumaan vapauttaen energiaa. Vapautunut energia aiheuttaa järjestelmässä rakennemuutoksia, joko liuosten pitoisuusmuutoksina tai kennon reagenssien hapetuslukujen muutoksina.

Neste-neste-rajapinnat poikkeavat perinteisistä kiinteistä elektrodeista. Englannin kielisessä kirjallisuudessa neste-neste-rajapinnat tunnetaan nimikkeellä: *”interface between two immiscible electrolyte solutions”* (ITIES), eli kahden toisiinsa sekoittumattoman elektrolyyttiliuoksen välinen rajapinta. Tämä poikkeaa perinteisistä sähkökemiallisista elektrodeista koostuen vain elektrolyyttiliuoksista. Aluksi ITIES:sta puuttuvat kiinteät elektrodit ja kiinteät aineet kokonaan. ITIES:ssa tapahtuvat varausten siirtymät tapahtuvat liuoksissa tai niiden rajapinnoissa. Näiden liuosten tulee koostumukseltaan olla toisistaan eroavia ja toisiinsa liukenemattomia.

Neste-neste-rajapinnat voivat toimia samoissa tehtävissä, kuin perinteiset elektrodit esimerkiksi paristoissa, mutta niitä käytetään lähinnä tutkimustyössä. Niillä voidaan mallintaa lääkkeiden kykyä siirtyä kehossa, esimerkiksi veri-aivoesteiden läpi. Neste-neste-rajapintaa voidaan käyttää myös nanopartikkelien helppoon valmistamiseen ja reaktiokinetiikan analysointiin.

Tässä työssä käyn aluksi läpi ITIES:ien käyttöä. Tämän jälkeen käsittelen tarkemmin siihen liittyvää teoriaa, eli ITIES:n rakennetta ja termodynamiikkaa. Lopuksi kappaleesta 4 eteenpäin kuvaan omaa tutkimustani, jossa tutkin metallisuolojen pelkistämistä metalleiksi ITIES:lla sekoituspullokokeilla ja analysoin saatuja tuloksia.

2. Tausta

Kappaleessa kaksi käyn läpi ITIES-kehityksen historiaa, käyttöä ja sovelluksia.

2.1. Käytäntö

Pohja ITIES-tutkimukselle luotiin 1900-luvun alussa, jolloin tutkittiin orgaanisten liuottimien ja veden välisten rajapintojen ominaisuuksia. Havaittiin, että veden ja orgaanisten elektrolyyttiliuoksien rajapintoja voidaan käyttää simuloimaan biologisia rajapintoja. Nykyaikaisen ITIES:n käyttö perustuu 1970-luvulla tehtyihin tutkimuksiin, jotka mahdollistivat perinteisten sähkökemiallisten mittausten menetelmien käyttämisen ITIES:n ominaisuuksien analysoinnissa. Samoilta ajoilta on ITIES-lyhenne ja ensimmäiset metallien saostamiset ITIES:llä.

Kahden toisiinsa liukenemattoman elektrolyyttiliuoksen rajapinta eroaa monella tapaa metallielektrodeista.

(1) Ensiksikin niiltä puuttuu selkeä rajapinta verrattuna kiinteiden elektrodien ja nesteen väliseen rajapintaan.

(1) Rajapinta voi olla liuosparista riippuen huomaamaton tai hyvin selkeä. Nesteiden rajapinnat ovat jatkuvasti muuttuvia eivätkä potentiaalierot faasien välillä ole yhtä suuret kuin perinteisillä elektrodeilla. Nesteneste-rajapinoista puuttuu aluksi vuorovaikutus kiinteiden aineiden kanssa. (2) Tapahtuvien reaktioiden mukaan kiinteitä aineita voi kuitenkin muodostua ajan mittaan.

ITIES:t tarjoavat etuja fyysisten ominaisuuksiensa takia. Kiinteiden elektrodien ongelmana on, että niiden valmistaminen toistettavasti on hankalaa. (3) Elektrodit saavat toimia vain elektronien luovuttajina tai vastaanottajina mutta olla muuttumatta itse reaktion aikana. (3) Nämä ominaisuudet toteutuvat vain puhtailla ja virheettömillä pinnoilla. Tätä varten on kehitetty erilaisia ratkaisuja kuten, yhdestä kiteestä koostuvien elektrodien käyttö. (3) Nämä ominaisuudet on onnistuttu aikaan saamaan myös käyttämällä elohopeaa elektrodina. Elohopea on ainoaa standardiolosuhteissa nesteolomuodossa olevaa metalli. Sitä voidaan käyttää *riippuvana elohopeaelektrodina* (*hanging mercury drop electrode*, **HMDE**). Elohopean suuren pintajännityksen ja inerttiyden takia pystytään muodostamaan toistettavasti puhdas ja virhevapaa pinta. (3) Siitä tulen käsittelemään myöhemmin tässä työssä.

ITIES:lla kiinteiden elektrodien ongelmia voidaan kiertää. ITIES:n rakenne määräytyy liuosten sisäisten voimien suhteesta ja aineiden pitoisuuksista. Neste-neste-rajapinnat ovat hyvin homogeenisiä, käytännössä virheettömiä (4; 3; 5) ja pehmeitä (6). Näiden ominaisuuksien haittapuolena on, että ITIES:sta puuttuvat partikkelien ydintymispaikat, (6; 2) joita voidaan korvata käyttämällä rajapinnalla mallinetta (template) (5) tai siemenkiteitä.

ITIES ja sen liuokset muodostavat yhdessä sähkökemiallisen kennon, jonka rakenne poikkeaa perinteisistä kennoista. Rakenteensa takia ITIES tarjoaa myös useita etuja verrattuna näihin perinteisiin ratkaisuihin. Suurin osa näistä eduista on lähtöisin kahden toisistaan kemiallisesti poikkeavan liuosympäristön yhtäaikaista

käytöstä. Säätelemällä näiden liuoksien pitoisuuksia on mahdollista erottaa kemiallisten prosessien eri reaktiot eri faaseihin. (7) Tällöin luodaan kullekin reaktiolle sille ihanteellinen ympäristö, häiritsemättä muita osareaktioita. Myös osallistuvat aineet voidaan erottaa eri faaseihin. Esimerkiksi varaukset voidaan pitää erillään toisistaan. (1) Käyttämällä jo tunnettuja reaktioympäristöjä, vältetään tarpeelta kehittää uusia aineita ja reaktioita (7). Esimerkiksi sen sijaan, että yritettäisiin keksiä tehokas happo, joka toimisi orgaanisessa faasissa, voidaan käyttää perinteisiä vahvoja happoja vedessä (7) tai voidaan helposti käyttää lipofiilisiä pelkistimiä vesiliukoisten suolojen pelkistämiseen (4). Samoin sijoittamalla hydrofobisia katalyyttejä orgaaniseen faasiin, voidaan niitä käyttää vesiliukoisilla aineilla. (7)

Sähkövirta on ITIES:n läpi joko ionien tai elektronien siirtymien aiheuttamaa. (1) Ionin siirtyminen voi tapahtua itsenäisesti tai ligandin avustamana. (3) Nämä ligandireaktiot riippuvat liuoksen koostumuksesta, esimerkiksi protonien siirron tapauksessa. (3) Elektronit siirtyvät rajapinnassa heterogeenisesti. (3) Näissä prosesseissa syntyvä sähkövirta kuvataan positiivisena, kun positiivisesti varautuneet ionit siirtyvät vesifaasista orgaaniseen faasiin tai negatiivisesti varautuneet ionien siirtyvät orgaanisesta faasista vesifaasiin. (8) ITIES omaa kiinteiden elektrodien lailla kyvyn polarisoida. ITIES kuvataan positiivisesti polarisoituna, kun vesifaasin puoleisessa rajapinnassa on ylimäärä positiivisia ioneja ja orgaanisen faasin puolella on rajapinnassa ylimäärä negatiivisia varauksia. (3) Näistä sähköisistä ilmiöissä ITIES:n faasien väliin syntyviä potentiaalieroja voidaan verrata standardivetyelektrodiin jollakin yhteisellä sopimuksella. (1) Käytännössä tämä tarkoittaa, jonkin suolan siirtymiseen vaaditun potentiaalin käyttämistä sisäisenä mittaustandardina.

Potentiaalit rajapinnassa ovat säädeltävissä halutuiksi kuten perinteisissä järjestelmissä. (9) Tämä lisää mahdollisuuksia ainutlaatuisen ympäristön muodostamiseen reaktiolle (10) tai reaktioympäristöjen muokkaukseen prosessin aikana. Säättely tehdään joko muodostamalla potentiaali sisäisesti eri ionien jakautumisella faasien välillä (9) tai ulkoisilla potentiaaleilla eli elektrodeilla. (11; 7; 3; 9) Potentiaalia ITIES:n yli hallinnoidaan nelielektrodikytkennällä, kolmen elektrodin sijaan. Näiden järjestelmien toiminta ja analysointi vastaa kiinteiden elektrodien vastaavia. (12) Tämä mahdollistaa perinteisten analyysimenetelmien käyttämisen ilman uusien mittausten menetelmien kehittämistä ja tulosten helpon vertailun ITIES:aa käytettäessä.

2.2. Käyttö

Tällä hetkellä ITIES:ia käytetään laboratorioympäristöissä erilaisten sähkökemiallisten reaktioiden tutkimuksessa. Ne soveltuvat hyvin biokalvojen ja niiden ilmiöiden jäljittelemiseen (11; 8; 13) sekä solukalvon ja liuoksen välisen rajapinnan tutkimiseen (14; 11; 12; 15). Niitä käytetään myös perinteisessä analytiikassa. Oikein sovellettuna voidaan ITIES:aa käyttää esimerkiksi reagoimattomien ionien havainnointiin ionien siirtymien avulla. (11) ITIES-kennoilla voidaan toteuttaa perinteisiä sähkökemiallisia prosesseja, kuten uuttoa, (11; 8; 1) polttokennoja (8) ja paristoja. (9) Rajapinnalla on myös valmistettu nanopartikkeleita in situ. (4) Näin on val-

mistettu säännöllisen kiderakenteen omaavaa metallista kuparia. (10) Käytännön tasolla ITIES:n pieni reaktioalue (12), laitteistovaatimukset (12), myrkyllisyys ja epävakaus tekevät teollisista käyttöratkaisuksista lähiaikoina epätodennäköisiä.

Tärkeänä osana ITIES:a ovat vesifaasin parina käytetyt orgaaniset liuottimet. Veden pariksi soveltuvien liuottimien valikoimaa rajaavat niiltä vaaditut ominaisuudet. Niiden on kyettävä muodostamaan elektrolyyttiliuos liuottamalla suoloja, mutta ne eivät saa liueta veteen. Käytettävissä olevat orgaaniset liuottimet rajoittavat ITIES:n käyttömahdollisuuksia. (13) Useat niistä ovat liian myrkyllisiä ja ympäristölle haitallisia teolliseen käyttöön. (13) Vähemmän myrkyllisenä vaihtoehtona ITIES-kokeissa voitaisiin käyttää esimerkiksi heksanonia. (13) Sillä on suuri vesiliukoisuus, (13) minkä vuoksi se mahdollistaa vain kapean polarisaatioalueen (potentiaali-ikkunan) rajoittaen täten sen käyttömahdollisuuksia. Sen lisäksi se on herkästi haihtuva ja syttyvä. (13) Nämä ovat yleisiä ongelmia vähemmän myrkyllisillä orgaanisilla liuotinvaihtoehdoilla.

Liuottimen valitsemisen perusedellytys on järjestelmän vaatima selvää rajapinta ja elektrolyyttiliuoksen muodostuminen. Nämä ominaisuudet ovat riippuvaisia liuottimen polaarisuudesta. Mitä korkeampi liuottimen polaarisuus, sitä paremmin elektrolyytti liukenee liuottimeen ja sitä paremmin se myös liukenee veteen. Seurausena on, että vedestä hyvin erottuvat orgaaniset liuottimet liuottavat elektrolyyttejä heikosti. Orgaaniset elektrolyytit liukenevat paremmin heikosti polaarisiin orgaanisiin liuottimiin, mutta ovat heikkoja elektrolyyttejä.

2.2.1. Laitteistot

ITIES-tutkimuksessa voidaan käyttää perinteisiä analyysimenetelmiä ja elektrodiratkaisuja (14) rajapintojen tutkimiseen. Nelielektrodikennoissa potentiaalia kontrolloidaan kahden referenssielektrodilla. Virta syötetään nelielektrodikennoissa kahden vastaelektrodin kautta. Nämä tarvitsevat suuren pinta-alan, paljon varausta vaihtavia yksiköitä ja niiden tulee olla polarisoitumattomia. (14) Perinteisten 3-elektrodikennojen työelektrodi vastaa neste-neste-rajapinta.

2.2.1.1. Polarografia

Polarografia on sähkökemiallinen analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää sekä liuoksen koostumus että pitoisuudet (17). Siinä käytetään elektrodina riippuvaa elohopeapisaraelektrodia, HMDE. Liuokseen upotetun kapillaarin päähän muodostetaan halutun kokoinen elohopeapisara, joka toimii yhtenä järjestelmän elektrodeista. Polarografia voidaan käyttää monessa eri muodossa. Näissä kokeissa käytettiin anodista strippausmenetelmää, jossa tutkittava metalli ensin saostetaan (ts. tehdään amalgaami) elohopeaelektrodin pinnalle potentiaalia käyttäen. (17) Etuna on, että se vähentää epäpuhtauksien aiheuttamia häiriövirtoja. (17) Se toimii hyvin myös erittäin laimeilla liuoksilla. (17) Saostamisen jälkeen hiukkaset liuotetaan takaisin liuokseen ja

liukenemismvirta mitataan. (17) Käytännössä tämä tarkoittaa rajatun potentiaali-ikkunan läpikäymistä ja syntyvän sähkövirran muutoksien seurataan. Yleensä metalli-ioneille käytetään katodista potentiaalia saostukseen ja anodista strippausta takaisin liuottamiseen. (17)

Kun elektrodin pinnalla pelkistetään metalleja, on suositeltavaa, että käytetään tuntuvasti negatiivisempaa potentiaalia, kuin mikä on liuoksen helpoiten pelkistyvän metalli-ionin pelkistyspotentiaali. (17) Tällä tavoin varmistetaan, että tutkittavia ioneja ei menetetä ennen itse analyysiä. Olosuhteiden on oltava muuten muuttumattomat analyysin ajan. (17) Tarvittaessa voidaan käyttää esimerkiksi puskuria, jotta pH säilyy vakiona. Saostuksen jälkeen annetaan seoksen tasapainottua ilman sekoitusta. (17) Tämä jälkeen elektrodipotentiaali pyyhkäistään suunnitellun alueen yli, normaalisti negatiivisesta potentiaalista positiiviseen potentiaaliin. (17) Tässä strippausvaiheessa ionit irtoavat elektrodin pinnasta (17) synnyttäen sähkövirtaa.

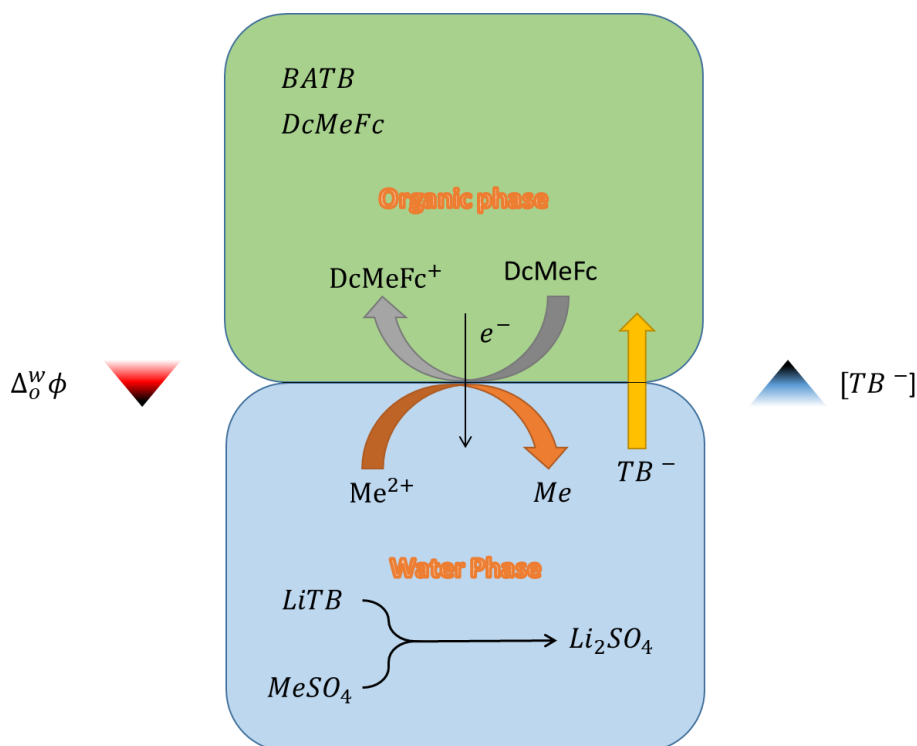
HMDE:llä voidaan parantaa tulosta hitaammalla pyyhkäisynopeudella, (17) jolloin ionit ehtivät irrota paremmin elektrodista. Sama voidaan saavuttaa esielektrolyysillä tai adsorptiostrippausvoltammetrialla. (17) Lisää tarkkuutta voidaan saada käyttämällä pulssipolarografiaa, neliöaaltoa tai coulostaattista strippausta. (17)

3. Teoria

Rajapinnat eivät ole stabiileja. (18) Niissä voi olla kapillaariaaltoja (ns. capillary waves), ja usein pitoisuudet ja aineet muuttuvat ajan mittaan. Perussähkökemia on hyvin ymmärretty ja laaja-alaisesti tutkittu (19). Tältä pohjalta on hyvä lähteä kuvaamaan monimutkaisempia järjestelmiä, kuten ITIES:ja. Neste-neste-rajapitojen mittaukset vastaavat suhteellisen hyvin kiinteiden elektrodien vastaavia mittauksia. (12) ITIES:ssa tapahtuvista reaktioista tiedetään, että ne ovat nopeita, seuraavat Nernstin yhtälöä, ja useat niistä ovat reversiibeileitä (11).

Ionien absoluuttisia solvataatioenergioita ei tunneta, minkä takia on tarvittu standardi, johon verrata muiden ionien siirtymistä liuoksesta toiseen ITIES:ssa. Tähän tarkoitukseen käytetään suolaa, jonka ionit ovat keskenään hyvin symmetriset (*tetraphenylarsonium tetraphenylborate*, **TATB**). Pohjana on oletus, että TATB:n ionien siirtymäenergiat (kts. teoriaosuus) ovat samat kaikissa liuottimissa. (8; 1) Muiden ionien vapaat siirtymäenergiat on määritetty verraten TATB:han. (1) Liuosten käyttäytymisen ennakkointia vaikeuttaa vielä, että liukenemisenergiat ovat tuntemattomat muille liuottimille kuin vedelle. (1) Käytännössä energiat ovat siis riippuvaisia orgaanisesta faasista. (8) Nämä ovat kutakuinkin käänteisesti riippuvia liuottimien suhteelliseen permittiivisyyteen. (1) Ne voidaan arvioida, vaikka ei tiedettäisi ionien liukoisuutta käytettyyn orgaaniseen liuottimeen. (8) Tämä sääntö ei päde täysin, koska suolojen ioniparien käyttäytyminen ei ole symmetristä. Molekyylisimulaatioissa negatiivisten ionien on havaittu liukenevan veteen paremmin kuin positiivisten ionien ja orgaanisissa liuottimissa positiivisten ionien liukeneva paremmin kuin negatiivisten ionien. (8)

3.1. Rakenne



Kuva 1 Työssä käytetyn ITIES:n rakenne ja reaktiot

Perusrakenteeltaan ITIES on kahden elektrolyyttifaasin välinen rajapinta. Toisena liuottimena toimii orgaaninen liuotin ja toisena vesi. Näihin kumpaankin on liuotettu suoloja, jotka toimivat varauksen kuljettajina, lähtöaineina tai katalyytteinä. Käyttämässäni järjestelmässä ne jakavat ionin, joka suosii orgaanista faasia, mutta ei voi siirtyä siihen, koska sen vastaionit suosivat vettä ja sen siirtyminen rikkoisi elektroneutraaliusehtoa. Tästä syntynyt galvaaninen potentiaali ajaa tällöin vesiliuoksessa olevan metalli-ionin pelkistymistä vesifaasin ja orgaanisen faasin rajapinnassa. Tässä vapautuneet metallin vastaionit ja syntyneet pelkistimen ionit mahdollistavat jaetun ionin siirtymisen orgaaniseen faasiin rikkomatta elektroneutraalisuutta.

Neste-neste-rajapintaa kuvataan Niessen-Verwey-mallilla, jossa rajapinnan muodostuu kahdesta vastakkaisesta diffuusista Gouy-Chapman-kerroksesta. Liuosparista riippuen rajapinnan selkeys vaihtelee ja siihen voi muodostua sekoittunut kerros. Simulaatiot ovat tuoneet esille, että rajapinta on molekyylitasolla tarkka. (8) Niessen-Verwey-mallia voidaan korjata Poisson-Boltzmann-kaavalla sekä ottamalla huomioon rajapintaan adsorboituneet ionit eli Stern-kerros. Rajapinnan kuvaamista vaikeuttaa, että ionit voivat lisätä liuosten sekoituvuutta, mistä seuraa karkeampi rajapinta ja alhaisempi pintajännitys. (18) Kun ionit siirtyvät faasista toiseen, on niiden tunkeuduttava rajapinnan kerrosten läpi. (8) Teoreettisella tasolla tähän liittyvät liuottimien ja liuotteiden väliset vuorovaikutukset ovat heikosti tunnettuja. (8)

ITIES voidaan polarisoida kuten perinteiset elektrodit. Rajapintaa kutsutaan ideaalisesti polarisoitavaksi, jos sen galvaanista potentiaalia voidaan muuttaa muuttamatta faasien kemiallista rakennetta huomattavasti, (18) ts. potentiaalin muutos ei aiheuta huomattavaa sähkövirtaa. (8) Reaktiot vaativat usein rajapinnan polarisoimisen tapahtuakseen. (14; 20) Polarisoituvia rajapintoja käytetään yleensä työrajapintoina (12) ja niiden varausten jakautumisen mallintamiseen käytetään muokattua Poisson-Boltzman-yhtälöä. (18)

Ideaalisti polarisoituva neste-neste-rajapinta on helppo valmistaa käyttämällä vedessä hydrofiilisiä ja orgaanisessa faasissa hydrofobisia suoloja. (14; 11) Tällöin niiden siirtymäenergiat ovat vahvasti positiiviset vedessä ja negatiiviset orgaanisessa faasissa. (14; 11; 18) Tämä polarisaatio toimii vain tietyllä potentiaalialueella (*potential window*), (8) jolla jännitteen aiheuttama sähkövirta on huomaamattoman pieni tai olematon. (19) Polarisaatio ei ole yleensä täysin ideaalia. (8) Liuosten ionien jakautumispotentiaalit määrittävät potentiaali ikkunan rajat. (19) Suolakonsentraatioiden kasvu yleensä kaventaa potentiaali-ikkunaa. (19)

Ideaalisti ei-polarisoituva elektrodi taas käyttäytyy käänteisesti polarisoituvaan nähden, pienikin potentiaalin muutos aiheuttaa sähkövirran. (8) Tämä saadaan helposti valmistettua käyttämällä suolaa, joka liukenee hyvin kumpaankin liuottimeen. Ideaalisti ei-polarisoituvaa rajapintaa käytetään referenssielektrodina.

ITIES tutkimuksessa rajapintojen kinetiikan määrittämistä hankaloittavat orgaanisten liuotimien alhainen johdavuus ja kaksoiskerroksen kapasitanssi. (18)

Sähkövirta ITIES:in läpi aiheutuu joko ionien siirtymistä tai hapetus-pelkistysreaktioista. (19) Kuten kaikki sähkökemialliset järjestelmät, ITIES:t pyrkivät minimoimaan systeemin vapaan Gibbsin energian. Ionien siirtymä liuksesta toiseen on sähkökemiallisen potentiaalin ajama. (1)

Kemiallisen potentiaalin matemaattinen kaava on: (19)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (19) \quad (1)$$

Ja sähkökemiallinen potentiaalin kaava on:

$$\tilde{\mu} = \mu^0 + RT \ln a + zF\phi \quad (14) \quad (2)$$

Liuosten galvaaninen potentiaalinen ero voidaan johtaa olettamalla, että sähkökemiallinen potentiaali faasien välillä on sama:

$$\mu_i^{0,w} + RT \ln a_i^w + z_i F \phi^w = \mu_i^{0,o} + RT \ln a_i^o + z_i F \phi^o \quad (3)$$

$$\rightarrow z_i F (\phi^w - \phi^o) = \mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w} + RT \ln a_i^o - RT \ln a_i^w \quad (4)$$

$$\rightarrow \phi^w - \phi^o = \frac{\mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^o}{a_i^w} \quad (5)$$

Ja koska potentiaalin ja kemiallisten energioiden suhde on:

$$\Delta_o^w \phi_i^0 = \frac{\mu_{i^0}^{0,o} - \mu_{i^0}^{0,w}}{z_i F} \quad (6)$$

$$\rightarrow \Delta_o^w \phi = \phi^w - \phi^o = \Delta_o^w \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^o}{a_i^w} \quad (7)$$

Yhtälö (7) tunnetaan Nernst-Donnan-yhtälönä ja käy ilmi, että tasapaino on liitännäinen sähköpotentiaalieroon ja siten hallinnoitavissa ulkoisella potentiaalilla. Ionien siirtyminen faasista toiseen aiheuttaa energian muutoksen ITIES:ssä ja toimii ajavana voimana reaktiolle. Kemiallisten potentiaaliero on Gibbsin siirtymäenergia faasista toiseen. (1) Tämä suhde kuvataan kaavassa 8.

$$\Delta_o^w \phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,w \rightarrow o}}{z_i F} \quad (18; 14; 11; 3) \quad (8)$$

Syntyvien reaktioiden ja siirtymien on toteutettava ainetaseita, jotka on ratkaistava numeerisesti (8) ja joiden kaavat ovat alla:

$$n_{i,total} = n_i^o + n_i^w \quad (8) \quad (9)$$

$$V^o c_{i,initial}^o + V^w c_{i,initial}^w = V^o c_i^o + V^w c_i^w \quad (8) \quad (10)$$

$$\sum_i z_i \frac{V^o c_{i,initial}^o + V^w c_{i,initial}^w}{V^w + V^o \exp\left[\frac{z_i F}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^0)\right]} = 0 \quad (8) \quad (11)$$

Hapetus-pelkistystasapainon laskennan perusoletuksina on, että aloitetaan suoloilla, tuotteet pysyvät samassa liuoksessa kuin lähtöaineet, varaus tasoittuu reaktioon osallistumattomien ionien siirtymillä ja prosessin netto Gibbsin vapaa energia on nolla. (14) Elektroninsiirtoreaktio voi tapahtua ITIES-rajapinnassa ja sitä voidaan hallita muokkaamalla Galvaanista potentiaalia. (8) Reaktiotasapainot ovat seuraavat:

$$O_1^w + R_2^o \leftrightarrow R_1^w + O_2^o \quad (8; 18) \quad (12)$$

$$\mu_{O_1}^w + \mu_{R_2}^o = \mu_{R_1}^w + \mu_{O_2}^o \quad (8; 18; 3) \quad (13)$$

Näistä saadaan:

$$\mu_{O_1}^{0,w} + RT \ln a_{O_1}^w + z_{O_1} F \phi_{O_1}^w + \mu_{R_2}^{0,o} + RT \ln a_{R_2}^o + z_{R_2} F \phi_{R_2}^o = \mu_{R_1}^{0,w} + RT \ln a_{R_1}^w + z_{R_1} F \phi_{R_1}^w + \mu_{O_2}^{0,o} + RT \ln a_{O_2}^o + z_{O_2} F \phi_{O_2}^o \quad (14)$$

$$\rightarrow z_{O_1} F \phi_{O_1}^w - z_{R_1} F \phi_{R_1}^w + z_{R_2} F \phi_{R_2}^o - z_{O_2} F \phi_{O_2}^o = \mu_{R_1}^{0,w} - \mu_{O_1}^{0,w} + RT \ln \frac{a_{R_1}^w}{a_{O_1}^w} + \mu_{O_2}^{0,o} - \mu_{R_2}^{0,o} + RT \ln \frac{a_{O_2}^o}{a_{R_2}^o} \quad (15)$$

Yksinkertaisessa tapauksessa R_1 ja R_2 ovat neutraaleja. $z_{R_2} = z_{R_1} = 0$

$$\rightarrow z_{O_1} F \phi_{O_1}^w - z_{O_2} F \phi_{O_2}^o = \mu_{R_1}^{0,w} - \mu_{O_1}^{0,w} + RT \ln \frac{a_{R_1}^w}{a_{O_1}^w} + \mu_{O_2}^{0,o} - \mu_{R_2}^{0,o} + RT \ln \frac{a_{O_2}^o}{a_{R_2}^o} \quad (16)$$

Jos $z_{O_1} = z_{O_2} = z$

$$\rightarrow \phi_{O_1}^w - \phi_{O_2}^o = \frac{\mu_{R_1}^{0,w} - \mu_{O_1}^{0,w}}{Fz} + \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_{R_1}^w}{a_{O_1}^w} + \frac{\mu_{O_2}^{0,o} - \mu_{R_2}^{0,o}}{Fz} + \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_{O_2}^o}{a_{R_2}^o} \quad (17)$$

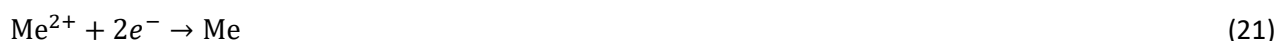
$$\rightarrow \phi_1^w - \phi_2^o = \frac{(\mu_{R_1}^{0,w} + \mu_{O_2}^{0,o}) - (\mu_{O_1}^{0,w} + \mu_{R_2}^{0,o})}{Fz} + \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_{O_2}^o a_{R_1}^w}{a_{R_2}^o a_{O_1}^w} \quad (18)$$

$$\Delta_w^o \phi = \Delta_w^o \phi_{ET}^0 + \frac{RT}{Fz} \ln \frac{a_{O_2}^o a_{R_1}^w}{a_{R_2}^o a_{O_1}^w} \quad (19)$$

ET on heterogeeninen (15) Nernstin yhtälö elektroninsiirtoreaktiolle:

$$\Delta_w^o \phi_{ET}^0 = \left[E_{\frac{O_2}{R_2}}^0 \right]_{SHE}^o - \left[E_{\frac{O_1}{R_1}}^0 \right]_{SHE}^w \quad (8; 18; 3) \quad (20)$$

Suorittamassani kokeessa osa reaktioiden tulisi olla:



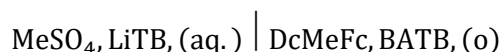
ja kokonaisreaktioiden tulisi olla:



paitsi indiumille, jolle se on:



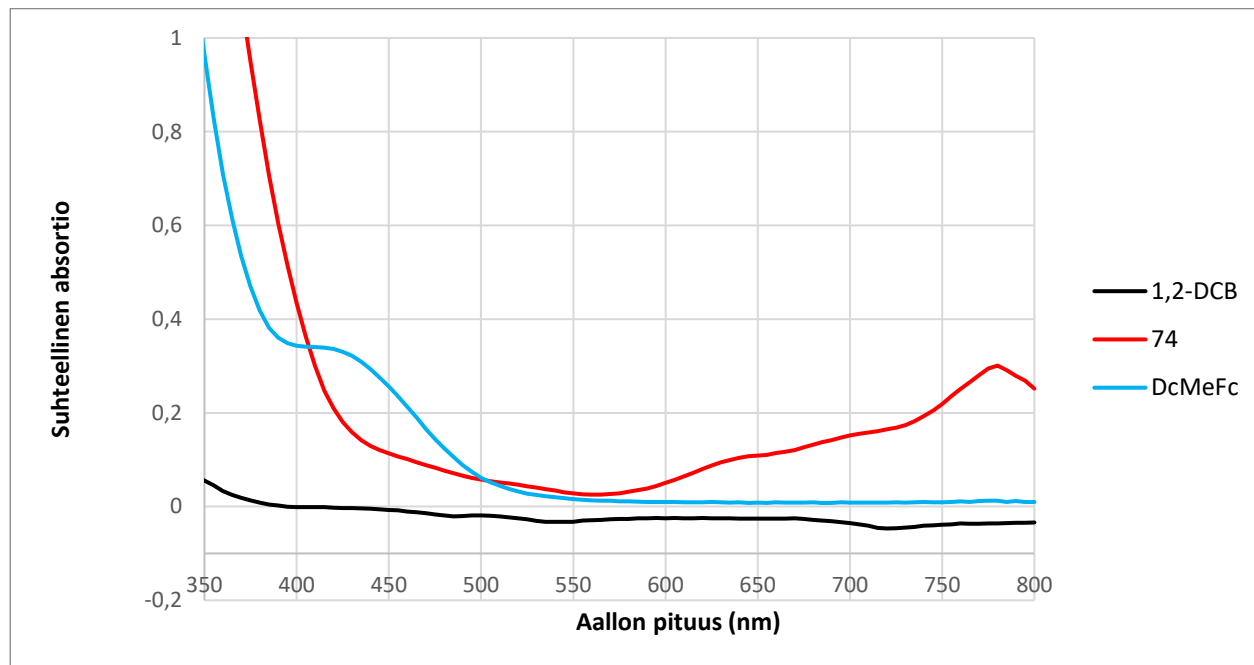
ja saatu kenno on:



4. Kokeet

Diplomityössäni tutkin indiumin, kuparin, koboltin ja nikkelin suolojen pelkistymistä metalleiksi käyttäen dekametyyliferrooseenia pelkistimenä ja orgaanisina liuottimina joko metyyli-isobutyryliketonia tai 1,2-diklooribentseeniä. Liuotettu DcMeFc muodostaa kirkkaan keltaisen liuoksen. Sen hapettuminen DcMeFc^+ :ksi näkyy liuoksen värin muutoksena syvän vihreäksi. Tätä hyödyntämällä voidaan havaita pelkistymisreaktio paljaalla

silmällä. Tämä näkyy myös sen näkyvässä ultraviolettispektrissä (**Vis-UV**, visible ultraviolet spectrum) 780 nm kehittyvänä piikkinä. (kuvaaja 1.) Tämä on havainnollistettu kuvaajassa 1, johon on sijoitettu puhtaan 1,2-DCB liuoksen, 20 mM DcMeFc:A sisältävän 1,2-DCB liuoksen ja kokeen ”74” sekoittamisen jälkeinen Vis-UV.

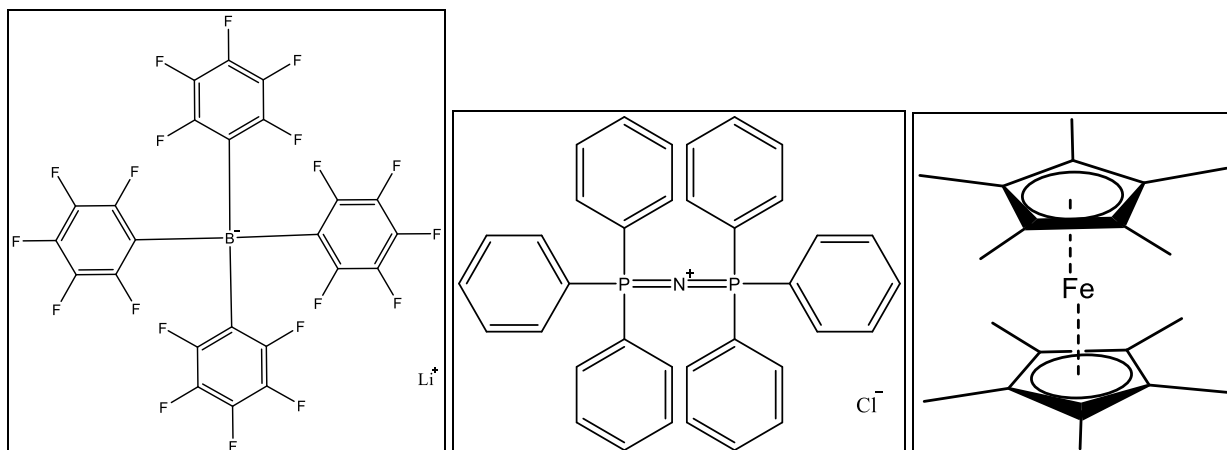


Kuvaaja 1. Puhtaan DBC:n, 20 mM DcMeFc DCB liuoksen ja liuoksen 74 sekoittamisen jälkeinen Vis-UV spektri.

4.1. Menetelmät

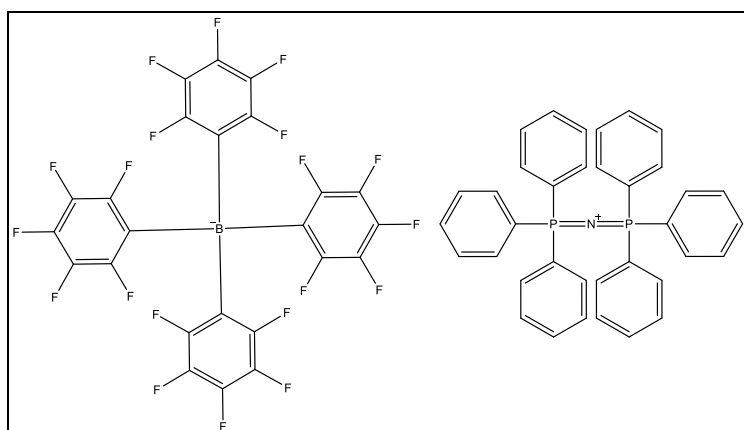
4.1.1. Reagenssit

Reagensseina käytettiin *indium(III)klorodi hydraattia* ($\text{InCl}_3 \cdot \text{aq}$) (Fluka), *koboltti(II)sulfaatti heptahydraattia* ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (J. T. Baker, pa.), *kupari(II)sulfaatti pentahydraattia* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Riedel-de Haën), *nikkeli(II)sulfaatti hexahydraattia* ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (pa.), *litium tertrakis(pentafluorifeenyli)boraatti dietyylieetteriä* ($\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4) \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) (**LiTB** · $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) (Chemodex), *Bis(pentametyylisyklopentadieeni)rautaa eli dekametyyliferroseenia* ($\text{Fe}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2$) (**DcMeFc**) (Sigma Aldrich) ja *bis(trifeenylyfosfori)amonium kloridia* ($[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{N}[\text{Cl}]$) (**BACl**) (Aldrich).



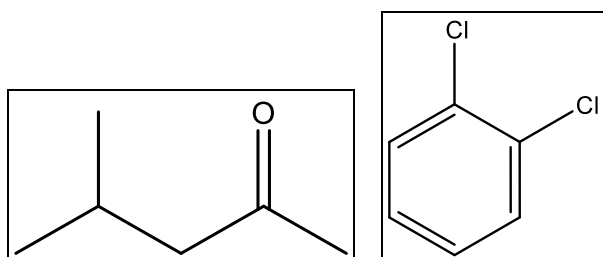
Kuva 2. LiTB, BACl ja DcMeFc rakenteet

Bis(trifeenylifosfori)amonium tertrakis(pentafluorifeenyli)boraatti (BATB) valmistettiin liuottamalla BACl metanoliin ja LiTB ultrapuhtaaseen Milli-Q® veteen ja yhdistämällä nämä liuokset, joiden suhde oli noin 2:1. Tuote suodatettiin ja saanto kiteytettiin uudelleen 1:1 asetoni-etanoli-liuoksessa. Kiteet suodatettiin ja pesitiin 2:1 metanoli-Milli-Q®-vesiliuoksella.



Kuva 3. BATB rakenne

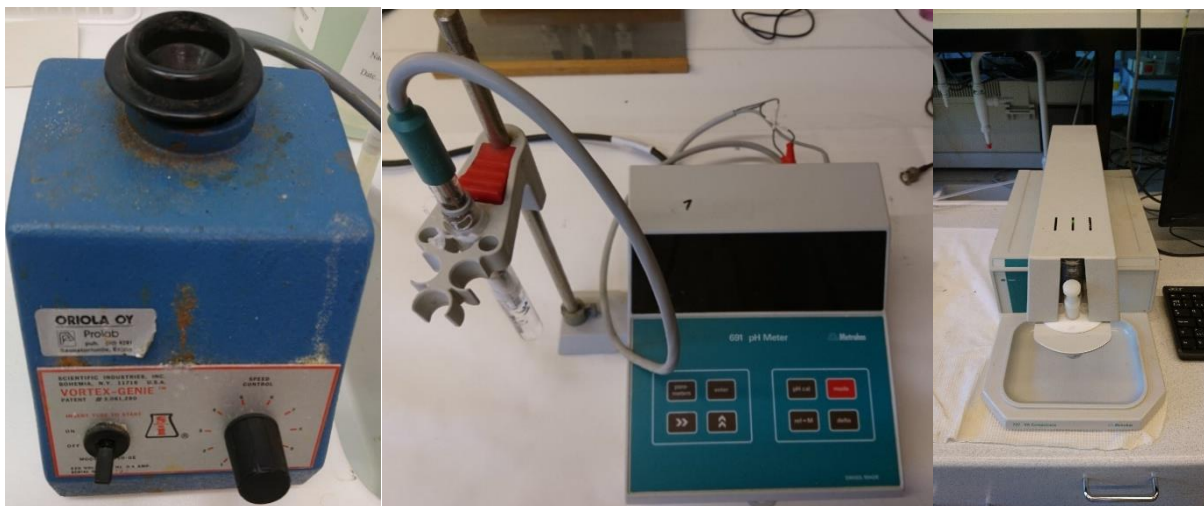
Liuottimina kokeessa käytettiin *metyyli-isobutyryliketonia* ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) (**MIBK**) (pa.), *1,2-diklooribentseeniä* (**1,2-DCB**) ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$) (Sigma-Aldrich) ja ultrapuhdasta Millipore Milli-Q® vettä.



Kuva 4. Metyyli-isobutyryliketonin ja 1,2-diklooribentseenin rakenne

4.1.2. Laitteet

Sekoittimena käytettiin Vortex-Genie™:tä, pH-mittari oli Metrohm 691, ja polarografia suoritettiin 797 VA Computrace:llä (Metrohm) (Kuva 2). Näytteiden vesifaasien metalli- ja booripitoisuudet analysoitiin OE-ICP:llä.



Kuva 5. Käytetyt laitteet vasemmalta oikealle: sekoitin, pH mittari ja polarografi

4.2. Metyyli-isobutyryliketoni-vesi ITIES

InCl_3 , CoSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 tai LiTB liuotettiin Milli-Q-veteen 10 mM liuokseksi. 20 mM DcMeFc ja 1 mM BATB liuokset tehtiin MIBK:iin. Tässä vaiheessa otettiin metalliliuoksista nollanäytteet pitoisuuden varmistamiseksi. Liuoksista muodostettiin 17 kpl 10 ml:n kahden sekoittumattoman elektrolyyttiliuoksen systeemiä suljettaviin ampulleihin ($V = 15 \text{ ml}$).

Vesifaasit valmistettiin käyttäen 2,5 ml kutakin metalliliuosta, jotka laimennettiin samalla määrällä joko LiTB liuosta tai Milli-Q-vettä. Orgaaniset liuokset laimennettiin samalla tapaa keskenään tai 2,5 ml:lla MIBK:a. Tällä tavalla muodostetut orgaaniset faasit lisättiin varovasti muodostettujen vesifaasien päälle, jotta välttyttiin sekoittumiselta. Kutakin metallia kohden muodostettiin neljä erilaista ITIES:aa ja näiden lisäksi yksi ITIES ilman pelkistettävää metallia. Tavoitepitoisuuksina kaikille metallisuoloille oli 5 mM, DcMeFc 10 mM ja BATB 0,5 mM. Nämä on kuvattu taulukossa 1 ja esitetty kuvissa 6-11.

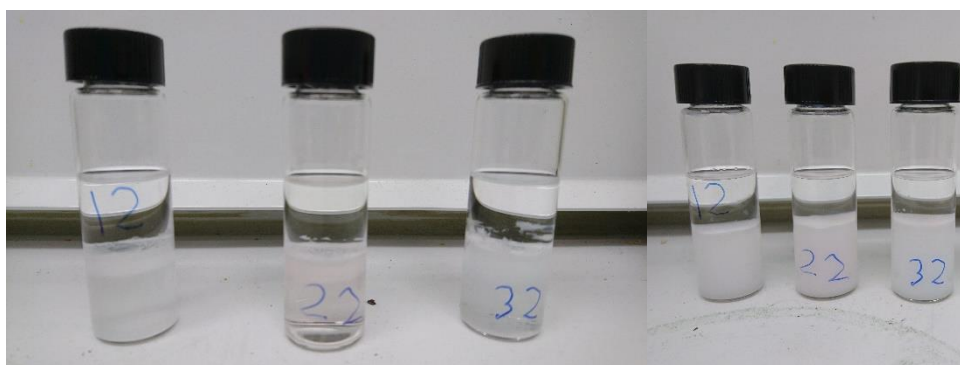
Taulukko 1. ITIES:n sisältämät aineet ja niiden tunnisteet. X merkitsee puuttuvaa koetta.

Lisäaineet:	InCl_3	CoSO_4	CuSO_4	NiSO_4	LiTB
BATB	11	21	31	41	X

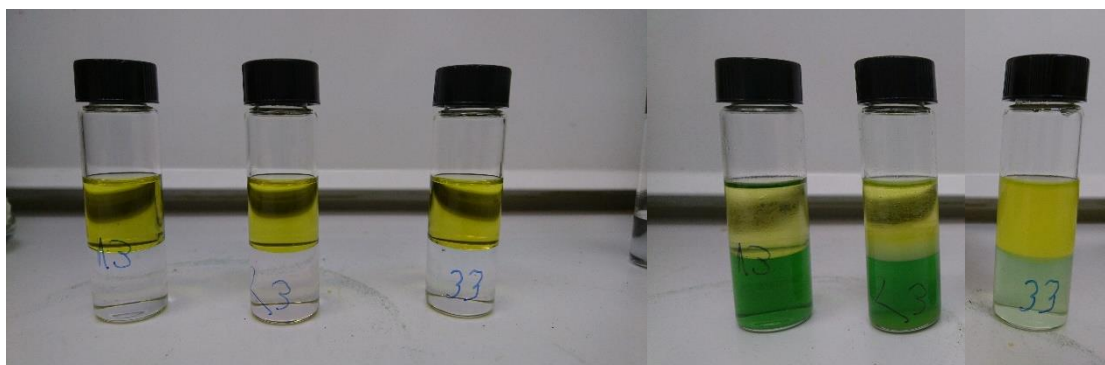
BATB, LiTB	12	22	32	42	X
BATB, DcMeFc	13	23	33	43	00
BATB, LiTB, DcMeFc	14	24	34	44	X



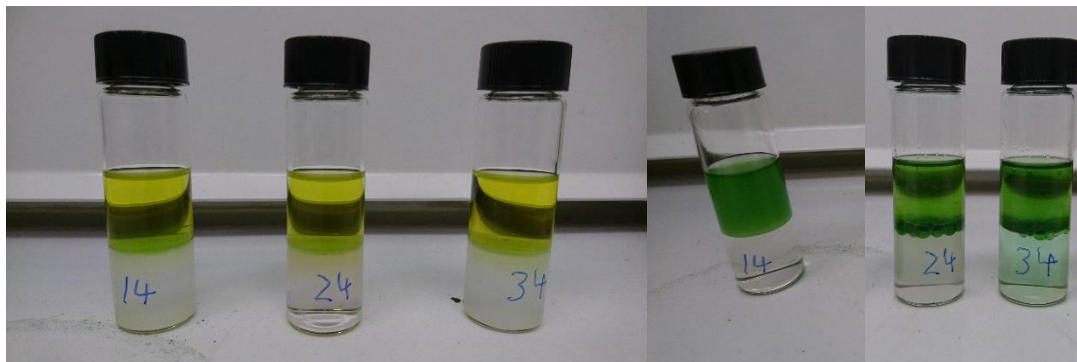
Kuva 6. 11, 21 ja 31 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen



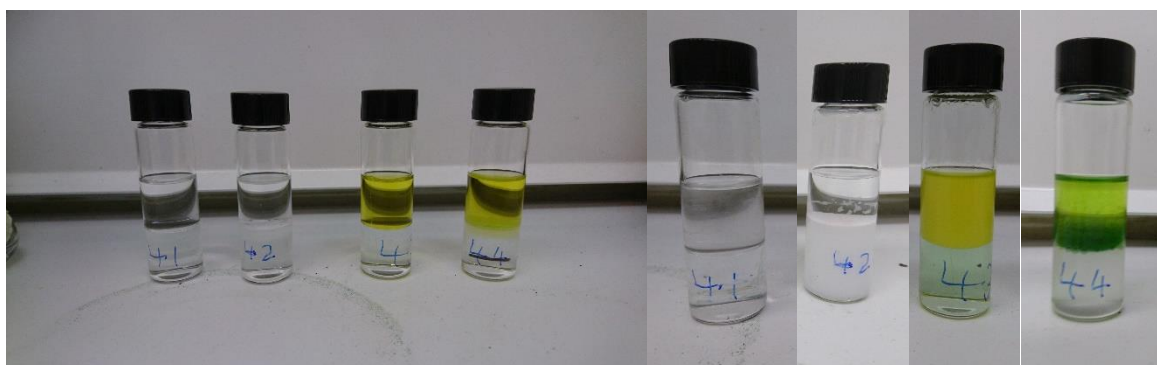
Kuva 7. 12, 22 ja 32 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen



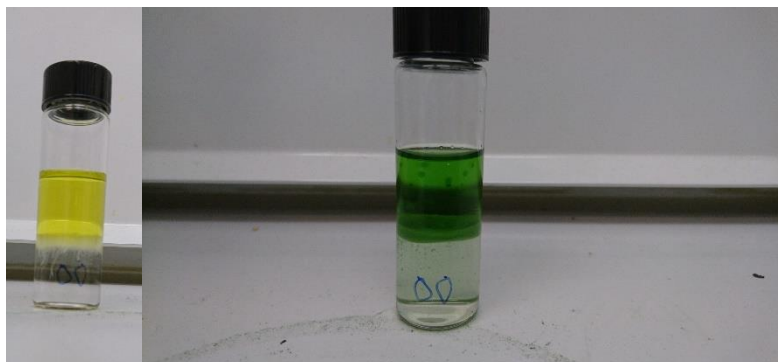
Kuva 8. 13, 23 ja 33 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen



Kuva 9. 14, 24 ja 34 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen



Kuva 10. 41, 42, 43 ja 44 sekoittamista ennen ja erottumisen jälkeen

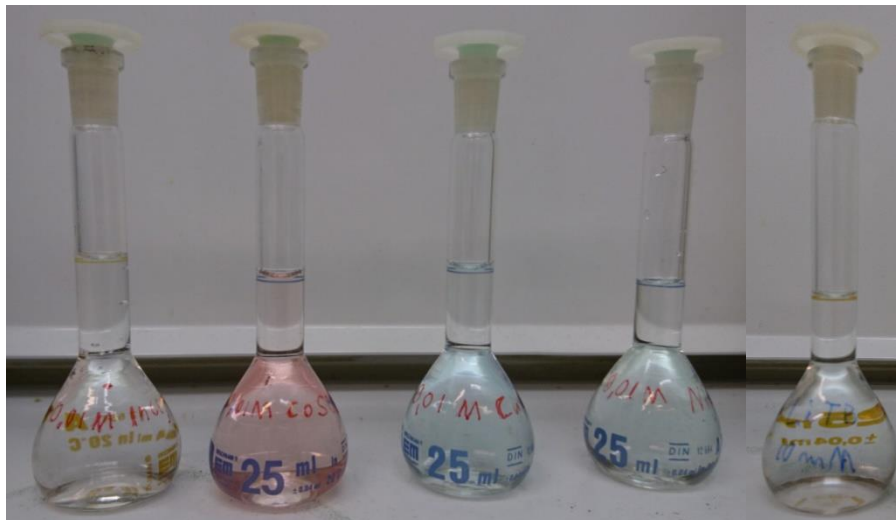


Kuva 11. 00 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen

Faasit laitettiin reagoimaan ravistelemalla pulloja voimakkaasti 45 sekuntia. Faasien annettiin sitten jälleen erottua. Kun erottuminen oli tapahtunut, kaikki vesifaasit otettiin talteen, ja niiden pH mitattiin. Orgaaniset faasit haihdutettiin alipaineella ja jäljelle jäänyt sakka otettiin talteen mahdollisimman tarkkaan 5 ml 0,1 M rikkihappoa käyttäen kokeille ”11, 21, 31 sekä 41” ja muut käyttäen 5 ml 6 M typpihappoa. Vesifaasien ja orgaanisten faasien sekä nollanäytteiden sisältö analysoitiin sitten käyttämällä OE-ICP:tä.

4.3. 1,2-diklooribentseeni-ITIES

Kokeet 1,2-diklooribentseenin kanssa tehtiin samoin kuten edellä on kuvattu (liuokset kuvissa 12 ja 13). Liuoksista muodostettiin 17+2 kpl 10 ml:n yhdistelmää kuten edellä on kuvattu.



Kuva 12. Metallisuolojen 10 mM vesiliuokset vasemmalta oikealla $InCl_3$, $CoSO_4$, $CuSO_4$, $NiSO_4$ ja $LiTB$

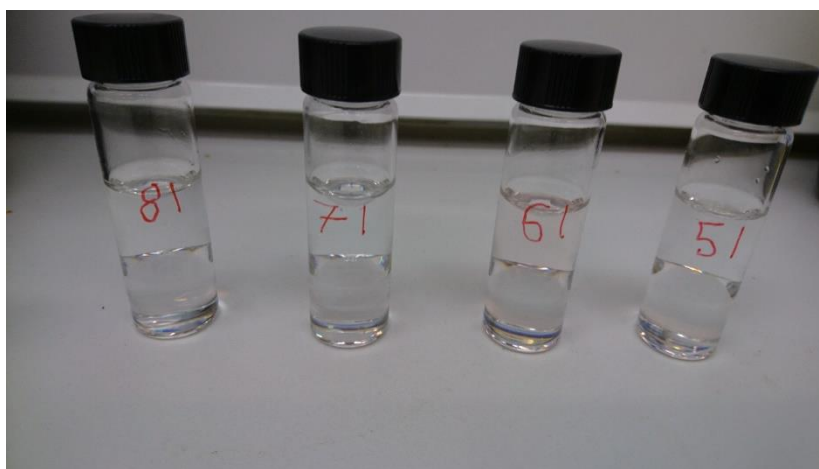


Kuva 13. Vasemmalta oikealle 1 mM BATB ja 20 mM DcMeFc 1,2-DCB liuokset.

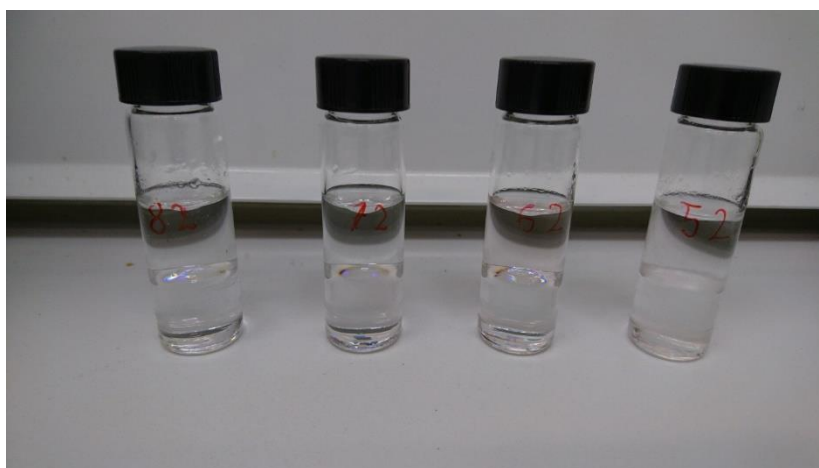
Vesifaasit muodostettiin käyttäen 2,5 ml kutakin metalliliuosta, jotka laimennettiin samalla määrällä, joko LiTB liuosta tai Milli-Q®-vettä, minkä jälkeen niistä mitattiin pH. Orgaaninen faasi valmistettiin 2,5 ml BATB-liuoksesta, joka laimennettiin samalla määrällä joko DcMeFc-liuosta tai 1,2-DCB:tä. Tällä tavalla muodostetut orgaaniset faasit lisättiin varovasti muodostettujen vesifaasien pohjalle, koska 1,2-DCB on tiheämpää kuin vesi. Kutakin metallia kohden muodostettiin neljä erilaista ITIES:aa ja näiden lisäksi yksi LiTB-ITIES. Tavoitepitoisuuksina metallisuoloille oli 5 mM, DcMeFc:lle 10 mM ja BATB:lle 0,5 mM (taulukko 2 ja kuvat 14-17).

Taulukko 2. 1,2-DCB liuosten sisältämät aineet ja niiden tunnisteet. X tarkoittaa puuttuvaa liuosta.

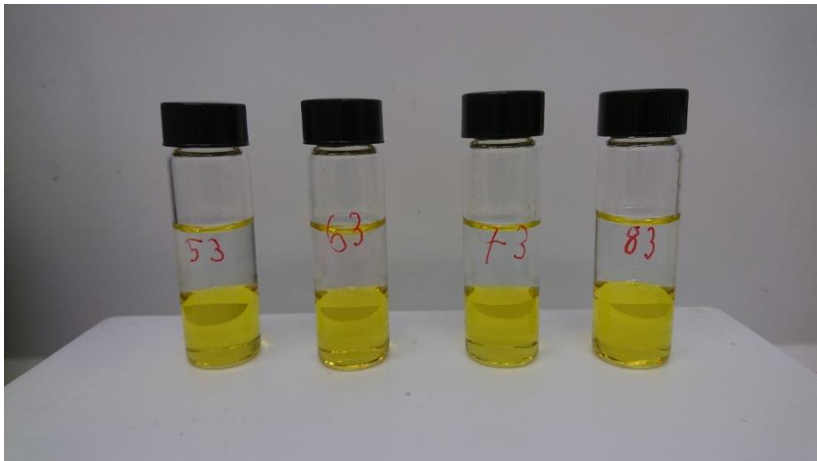
Lisäaineet:	InCl_3	CoSO_4	CuSO_4	NiSO_4	LiTB
BATB	51	61	71	81	X
BATB, LiTB	52	62	72	82	X
BATB, DcMeFc	53	63	73	83	94
BATB, LiTB, DcMeFc	54	64	74	84	X



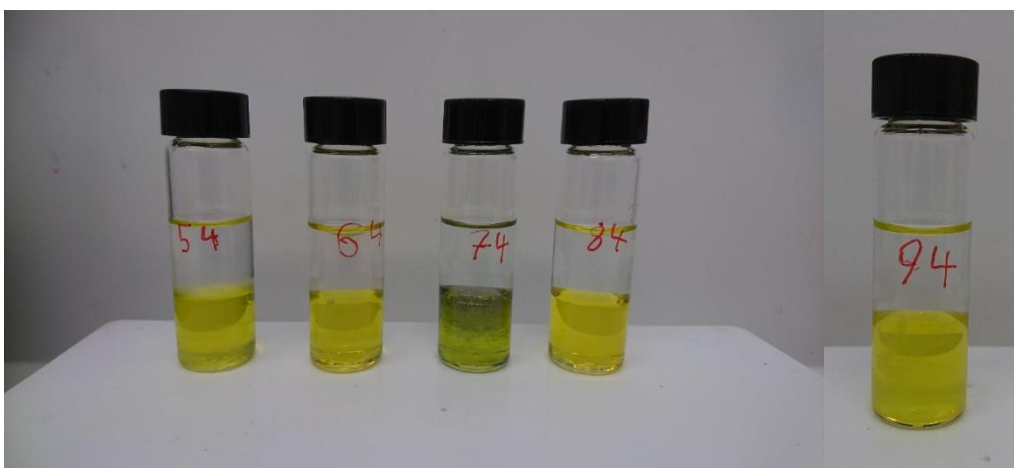
Kuva 14. Orgaanisessa faasissa: 0,5 mM BATB ja 10 mM DcMeFc. Vesifaaseissa: 5 mM metallisuoloja NiSO_4 (81), CuSO_4 (71), CoSO_4 (61) ja InCl_3 (51).



Kuva 15- Orgaanisessa faasissa: 0,5 mM BATB. Vesifaaseissa: 5 mM metallisuoloja NiSO_4 (82), CuSO_4 (72), CoSO_4 (62) ja InCl_3 (52) sekä 5 mM LiTB.

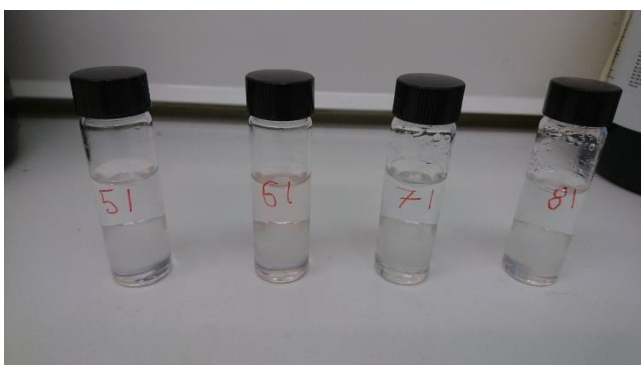


Kuva 16. Orgaanisessa faasissa: 0,5 mM BATB ja 10 mM DcMeFc. Vesifaaseissa: 5 mM metallisuoloja $InCl_3$ (53), $CoSO_4$ (63), $CuSO_4$ (73), $NiSO_4$ (83).

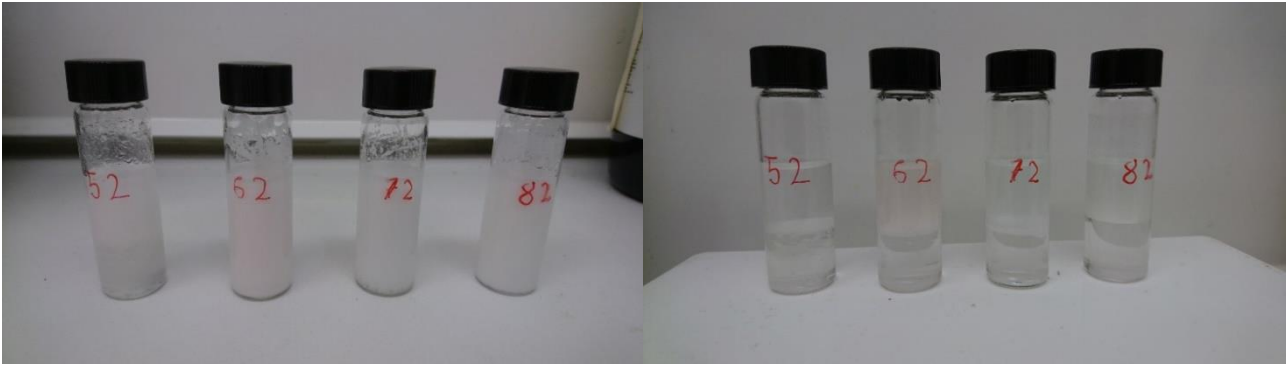


Kuva 17. Orgaanisessa faasissa: 0,5 mM BATB ja 10 mM DcMeFc. Vesifaaseissa: 5 mM metallisuoloja $InCl_3$ (54), $CoSO_4$ (64), $CuSO_4$ (74), $NiSO_4$ (84) sekä 5 mM $LiTB$. 94 on vain 5 mM $LiTB$ vesifaasissa.

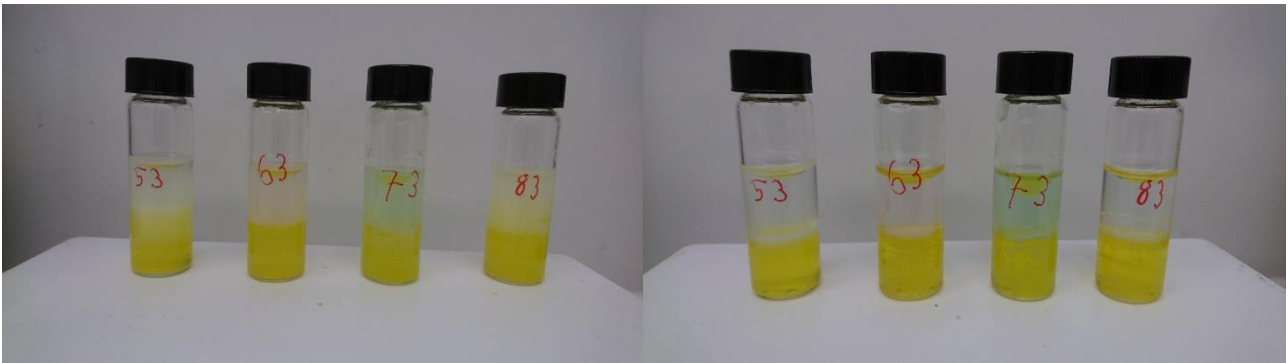
Ravistelukoikeet tehtiin kuten edellä on kuvattu. Kuvissa 18-22 ovat ITIES:t sekoittamisen ja erottumisen jälkeen. Näiden lisäksi ajettiin kaksi vertailusarjaa, joista toinen analysoitiin polarografilla ICP sijaan.



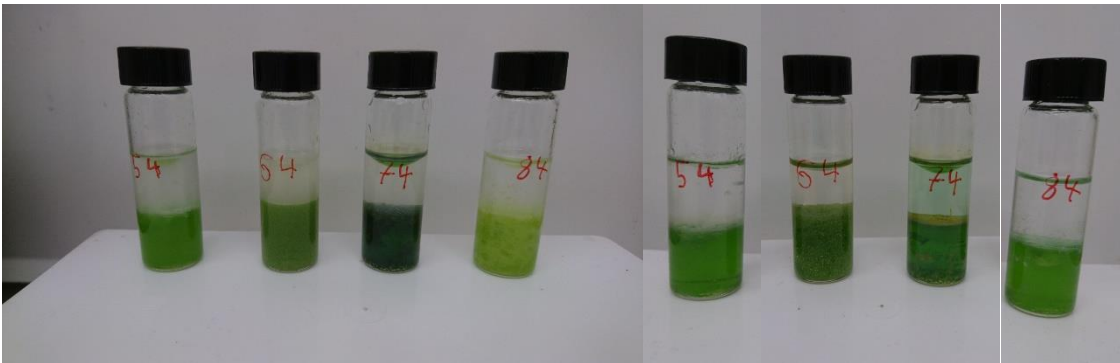
Kuva 18. 51, 61, 71 ja 81 sekoittamisen jälkeen.



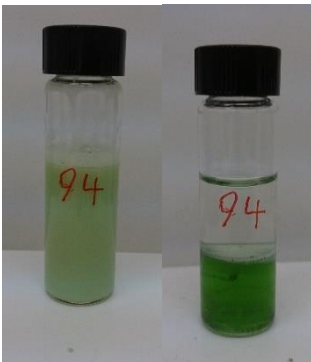
Kuva 19. 52, 62, 72 ja 82 vasemmalla sekoittamisen jälkeen ja oikealla erottumisen jälkeen.



Kuva 20. 53, 63, 73 ja 83 vasemmalla sekoittamisen jälkeen ja oikealla erottumisen jälkeen.

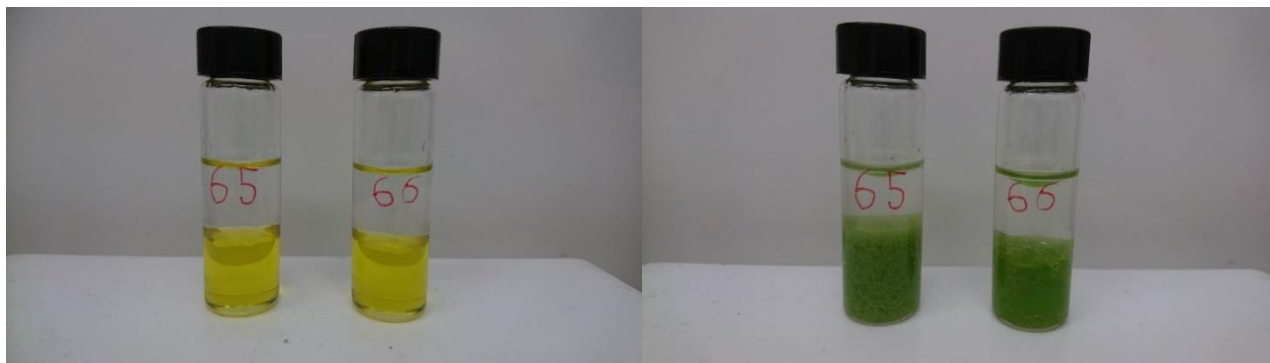


Kuva 21. 54, 64, 74 ja 84 vasemmalla sekoittamisen jälkeen ja oikealla erottumisen jälkeen.



Kuva 22. 94 sekoittamisen ja erottumisen jälkeen

Kokeeseen ”64” muodosti erittäin hienon emulsion rajapinnalle. Sen misellit olivat hyvin pieniä ja käyttäytyivät kuin kiinteät kiteet, joiksi ne aluksi tulkittiin kiteiksi. Emulsio oli myös niin vakaa, ettei se osoittanut taipumusta purkautua edes muutaman päivän jälkeen, vaan se jouduttiin rikkomaan ravistamalla. Emulsiota selvitettiin kahdella lisäkokeella, joissa käytettiin pienempää metallisuolapitoisuutta (kokeet 65 ja 66). Nämä valmistettiin laimentamalla 1 ml 65:tä ja 0,5 ml 66:tta 2,5 ml:ksi, muuten ne valmistettiin kuin koe 64.



Kuva 23 65 ja 66 ennen sekoittamista ja erottumisen jälkeen

Valmiit seokset käyttäytyivät kuten ”64”, paitsi sekoittamisen jälkeen misellikoko oli huomattavasti suurempi. Suuret misellit muodostuivat vain pintakerrokseen eivätkä täyttäneet koko orgaanista liuosta. Nämä näkyvät kuvassa 23. Lopuksi vesifaasit otettiin talteen, niiden pH mitattiin ja vietiin ICP:hen analysoitaviksi.

Polarografissa ei ollut indiumin analysointiprotokollaa, joten toisesta vertailusarjasta jätettiin pois indiumkokeet. Kobolttia ja nikkeliä sisältäneet vesifaasit analysoitiin polarografissa laimentamalla 10 µl: a näytettä 10 ml:n. Tähän lisättiin 0,5 ml vahvasta ammoniakista ja vahvasta suolahaposta valmistettua pH 9,3 -puskuriä ja 50 µl 0,1 M dimetyyliyglyksimia natrium suolaa (DMGNa_2). Mittaukset tehtiin potentiaaliväleillä -0,95 ... -1,20 V koboltille ja -0,80...-1.05 V nikkelille käyttäen kummallakin -0,75 V saostuspotentiaalina. Kuparinäyte laimennettiin 0,1 ml:sta 10 ml:n, johon lisättiin 1 ml 0,5 M natriumasetaattia ja 1,5 M kaliumkloridia sisältävää liuosta. Mittaukset suoritettiin potentiaalivälillä -0,30 – 0,05 V ja saostuspotentiaalina -1,15 V.

5. Tulokset ja havainnot.

5.1. Tulokset

ICP analyysistä saatiin metallien ja boorin pitoisuudet kullekin kokeelle sekoittamisen jälkeen (taulukot 3, 5, 7, 9 ja 11). *Nollanäyte* on alkuperäisestä metallisuolaliuoksesta otettu näyte, jonka pitoisuus on jaettu kahdella, koska alkuperäistä liuosta laimennettiin suhteessa 1:1 kun vesifaasi muodostettiin. Muut kokeet on nimetty seuraavalla tapaa:

- *tyyppi 1*: kokeet, joissa vesifaasissa oli metallisuola ja orgaanisessa faasissa BATB:a;

- *tyyppi 2*: kokeet, joissa vesifaasissa oli metallisuolaa ja LiTB:a sekä orgaanisessa faasissa BATB:a;
- *tyyppi 3*: kokeet, joissa oli metallisuolaa vesifaasissa ja BATB:a sekä DcMeFc:a orgaanisessa faasissa;
- *tyyppi 4*: kokeet, joissa vesifaasissa on metallisuolaa, LiTB:a ja orgaanisessa faasissa DcMeFc:a sekä BATB:a.

Koboltille on näiden lisäksi *”tyyppi 5 ja 6”* kokeet, jotka ovat muuten samanlaiset kuin tyyppi 4, paitsi että niissä metallisuolan pitoisuudet ovat pienemmät vastaten kokeita 65 ja 66.

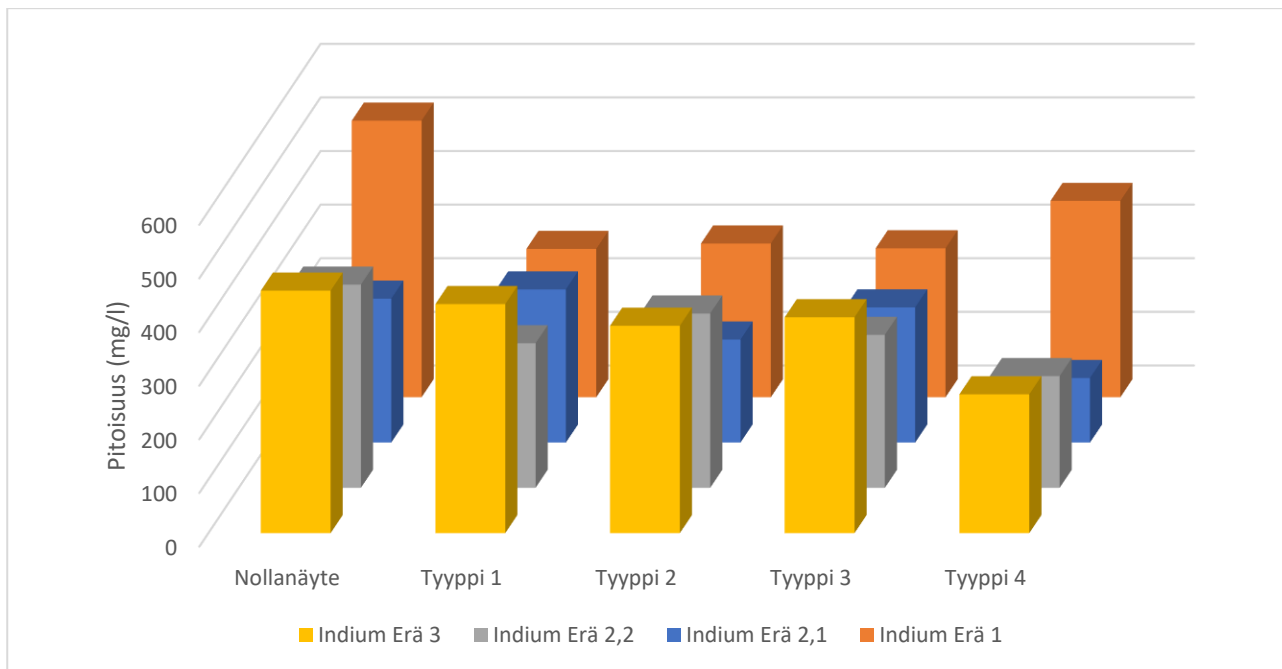
Taulukoissa erä 1 on MIBK-analyyseistä saadut tulokset. Erät 2 ja 3 ovat 1,2-DCB vertailuerät. Erät 2,1 ja 2,2 ovat erilliset mittaukset erästä 2. Erä 4 on myös 1,2-DCB vertailuerä, mutta sen sisältö analysoitiin vain polarografilla ja sen nollanäytteet otettiin suoraan erän vesifaaseista. Nollanäyte näissä on saatujen polarografitulosten keskiarvo.

Näistä taulukoiden arvoista muodostettiin kuvaaja 2 indiumin pitoisuuksista, kuvaaja 4 kuparin pitoisuuksista, kuvaaja 6 koboltin pitoisuuksista ja kuvaaja 8 nikkelin pitoisuuksista. Kuvaajat 3, 5, 7 ja 9 muodostettiin B- ja Li-pitoisuuksista suhteessa erän nollanäytteen taulukkoarvoon.

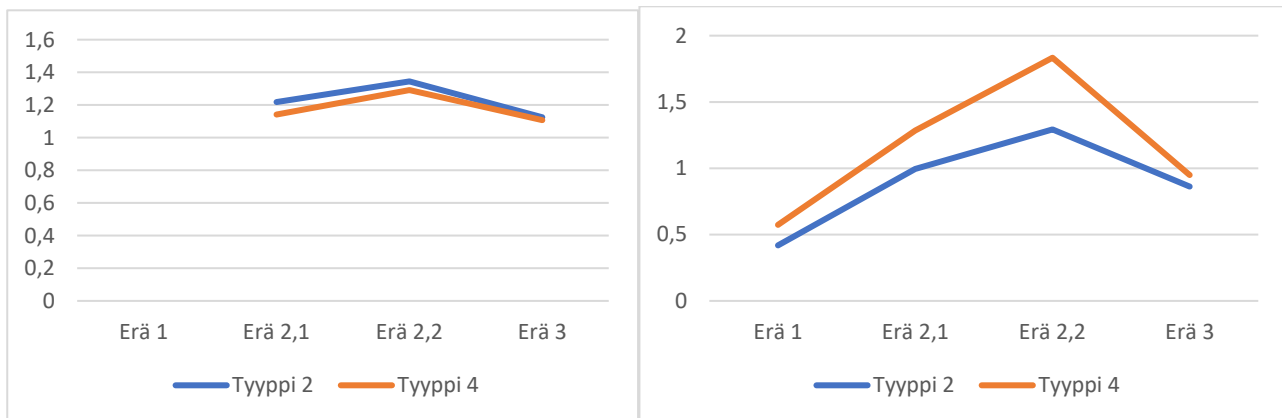
5.1.1. Indium

Taulukko 3. Vesifaasiin indium, boori ja litium pitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.

	Indium (mg/l)			
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3
Nollanäyte	516,00	268,00	378,56	451,71
Tyyppi 1	276,40	285,00	269,28	426,72
Tyyppi 2	286,60	192,00	324,80	386,26
Tyyppi 3	277,60	252,00	285,04	402,08
Tyyppi 4	366,00	120,15	208,07	258,58
	Boori (mg/l)			
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3
Nollanäyte	34,49	31,90	31,90	49,00
Tyyppi 2	14,44	31,70	41,24	42,30
Tyyppi 4	5,34	9,30	17,25	4,20
	Litium (mg/l)			
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3
Nollanäyte	n.a.	36,45	36,45	34,56
Tyyppi 2	24,26	44,40	49,00	38,86
Tyyppi 4	23,26	41,60	47,07	38,26



Kuvaaja 2. Vesifaasiin indiumpitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.



Kuvaaja 3. Vasemmalla litiumin ja oikealla boorin suhde lähtöpitoisuuksiin eri erien kokeissa.

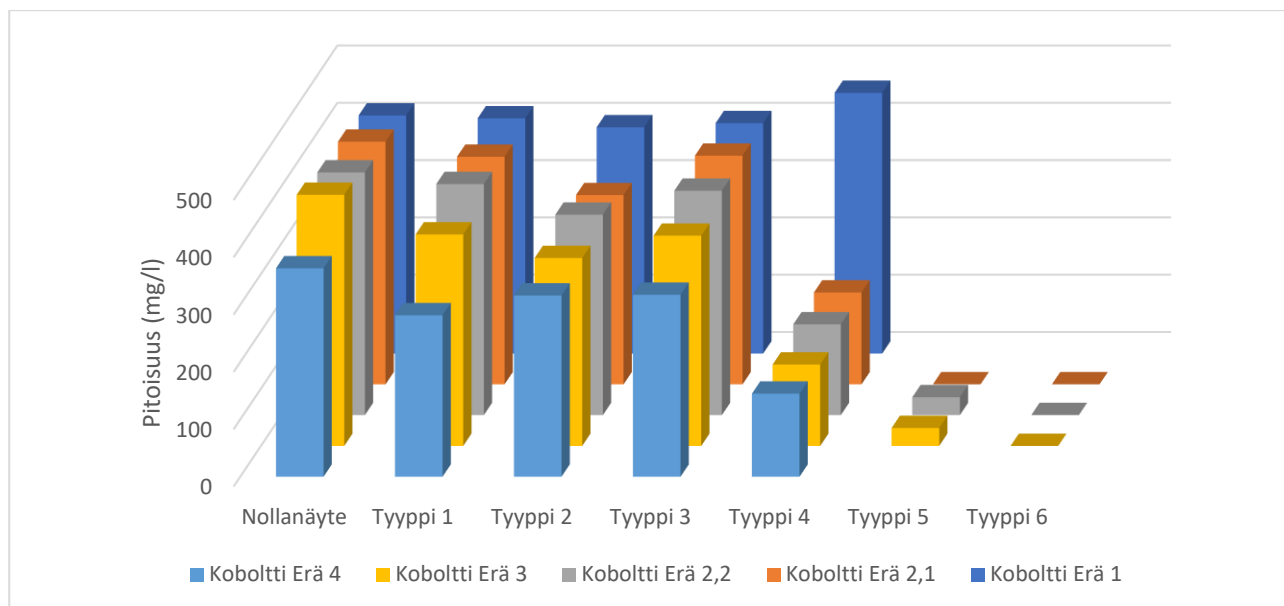
Taulukko 4. Indiumia sisältävien kokeiden pH ennen ja jälkeen sekoittamisen

	pH ennen			pH jälkeen		
	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 1	Erä 2	Erä 3
Tyyppi 1	X	3,92	3,47	3,36	3,89	3,77
Tyyppi 2	X	3,64	3,21	3,64	3,73	3,42
Tyyppi 3	X	3,77	3,35	3,67	3,66	3,66
Tyyppi 4	X	3,58	3,17	3,62	4,20	3,66

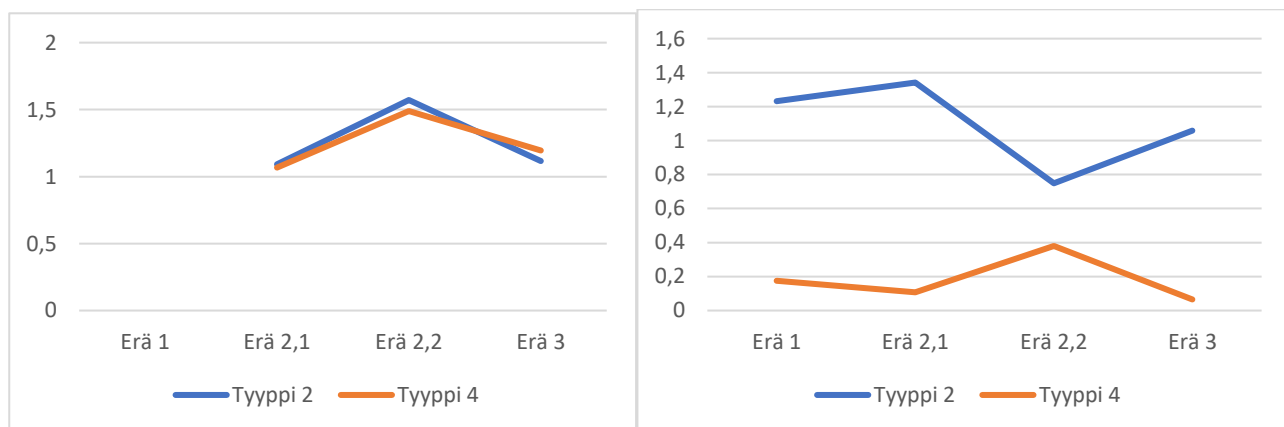
5.1.2. Koboltti

Taulukko 5. Vesifaasien koboltti, boori ja litium pitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.

	Koboltti (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	Erä 4
Nollanäyte	415,50	423,38	423,38	438,20	363,62
Tyyppi 1	410,40	397,05	403,20	369,04	281,78
Tyyppi 2	394,80	330,15	349,72	327,88	316,26
Tyyppi 3	402,00	399,00	391,44	366,80	317,43
Tyyppi 4	455,00	160,28	158,40	141,96	144,85
Tyyppi 5	X	< 2	31,19	31,19	X
Tyyppi 6	X	< 2	0,00	0,00	X
	Boori (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	34,49	31,90	31,90	49,00	
Tyyppi 2	42,50	42,80	23,88	51,90	
Tyyppi 4	6,06	3,40	12,12	3,20	
	Litiumi (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	n.a.	36,45	36,45	34,56	
Tyyppi 2	20,86	39,80	57,30	38,60	
Tyyppi 4	23,34	38,90	54,30	41,30	



Kuvaaja 4. Vesifaasiin kobolttipitoisuudet (mg/l) eri kokeissa



Kuvaaja 5. Vasemmalla litiumin ja oikealla boorin suhde lähtöpitoisuuksiin eri erien kokeissa.

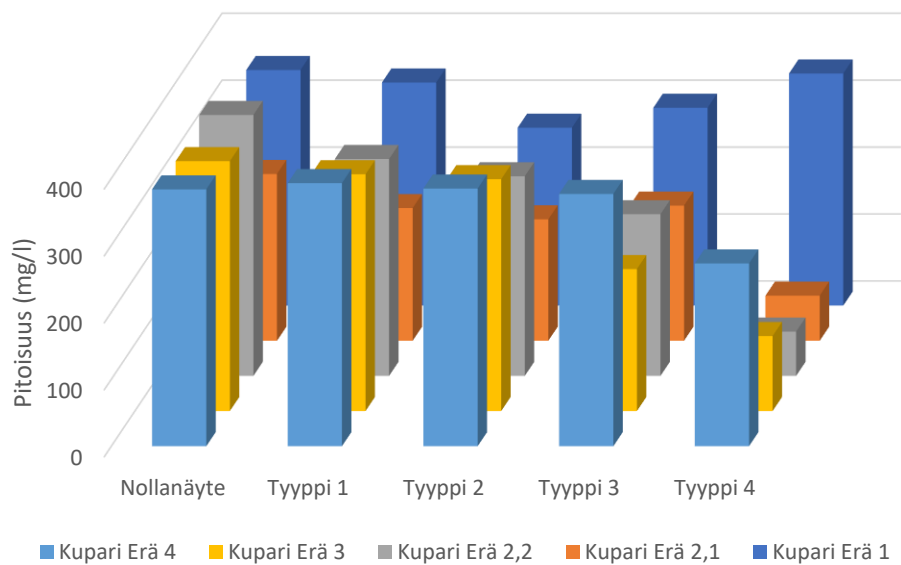
Taulukko 6. Kobolttia sisältävien kokeiden pH ennen ja jälkeen sekoittamisen.

	pH ennen				pH Jälkeen			
	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4
Tyyppi 1	X	5,96	5,38	6,13	3,66	7,05	6,58	7,03
Tyyppi 2	X	6,51	5,26	6,85	3,86	6,92	6,44	7,03
Tyyppi 3	X	6,16	5,53	6,42	4,52	7,39	6,53	7,11
Tyyppi 4	X	6,95	5,82	6,70	4,43	7,58	6,69	7,19
Tyyppi 5	X	8,53	8,51	7,26	X	10,51	7,18	10,89
Tyyppi 6	X	8,30	8,10	6,97	X	11,54	9,95	11,52

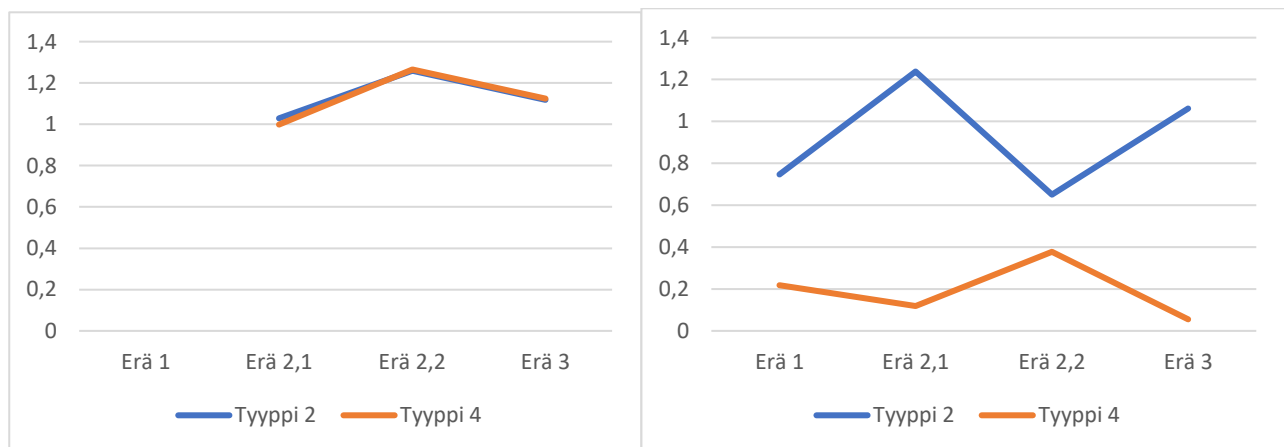
5.1.3. Kupari

Taulukko 7. Vesifaasien kupari-, boori- ja litiumpitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.

	Kupari (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	Erä 4
Nollanäyte	351,90	249,00	389,76	373,17	383,63
Tyyppi 1	333,00	198,00	323,96	353,64	392,97
Tyyppi 2	266,00	181,00	298,20	346,36	384,74
Tyyppi 3	295,00	202,00	241,47	211,96	376,78
Tyyppi 4	346,60	67,26	66,05	112,04	272,89
	Boori (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	34,49	31,90	31,90	49,00	
Tyyppi 2	25,76	39,50	20,75	52,00	
Tyyppi 4	7,50	3,80	12,04	2,70	
	Litiumi (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	n.a.	36,45	36,45	34,56	
Tyyppi 2	19,57	37,50	45,90	38,63	
Tyyppi 4	21,88	36,40	46,10	38,85	



Kuvaaja 6. Vesifaasien kupari pitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.



Kuvaaja 7. Vasemmalla litiumin ja oikealla boorin suhde lähtöpitoisuuksiin eri erien kokeissa.

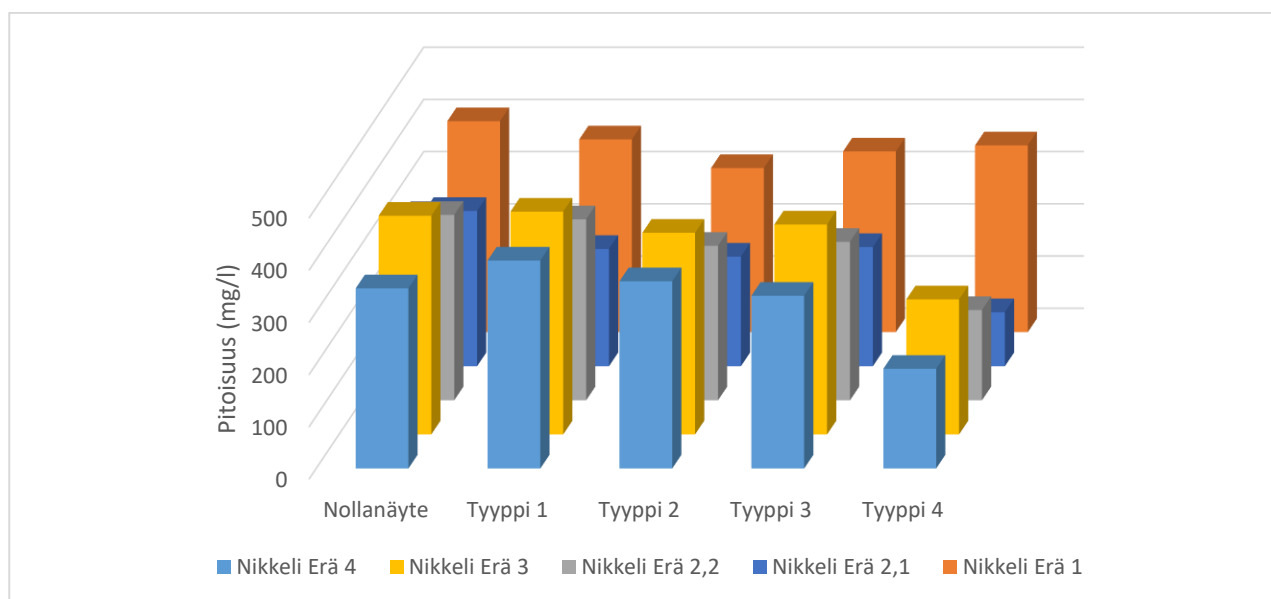
Taulukko 8. Kuparia sisältävien kokeiden pH ennen ja jälkeen sekoittamisen.

	pH ennen				pH jälkeen			
	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4
Tyyppi 1	X	5,75	5,06	5,18	3,56	5,28	5,48	5,37
Tyyppi 2	X	5,77	5,2	5,01	3,56	5,47	5,47	5,36
Tyyppi 3	X	5,48	5,19	5,07	3,83	5,42	5,38	5,41
Tyyppi 4	X	5,75	4,85	4,98	4,390	6,34	5,6	5,68

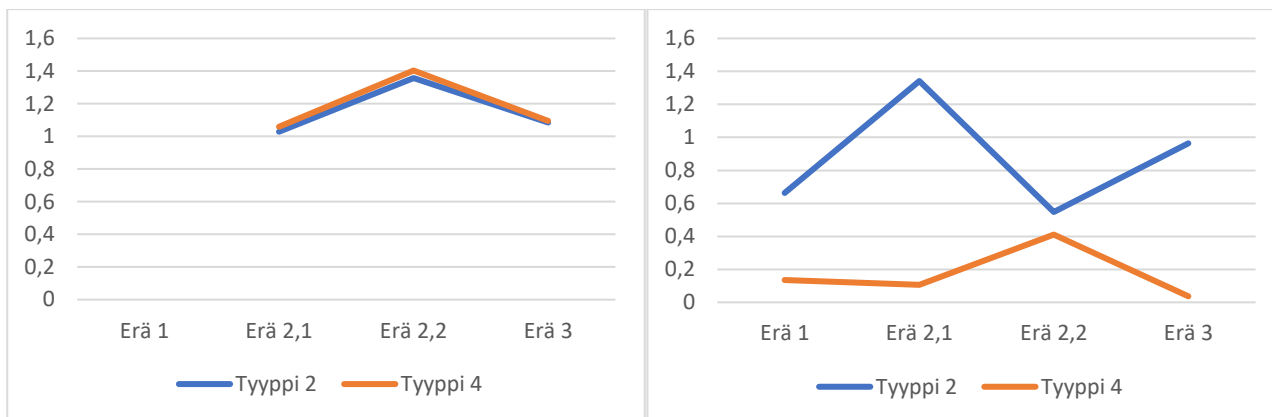
5.1.4. Nikkeli

Taulukko 9. Vesifaasiin nikkeli-, boori- ja litiumpitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.

	Nikkeli (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	Erä 4
Nollanäyte	404,00	297,36	355,18	418,74	345,08
Tyyppi 1	369,00	224,67	346,64	426,72	398,40
Tyyppi 2	314,20	209,97	295,96	386,26	358,54
Tyyppi 3	346,00	228,28	303,52	402,08	330,89
Tyyppi 4	357,60	103,38	172,93	258,58	190,96
	Boori (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	34,49	31,90	31,90	49,00	
Tyyppi 2	22,86	42,80	17,47	47,20	
Tyyppi 4	4,68	3,40	13,10	1,80	
	Litium (mg/l)				
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3	
Nollanäyte	n.a.	36,45	36,45	34,56	
Tyyppi 2	20,00	37,50	49,48	37,50	
Tyyppi 4	4,50	38,60	51,16	37,83	



Kuvaaja 8. Vesifaasiin nikkelpitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.



Kuvaaja 9. Vasemmalla litiumin ja oikealla boorin suhde lähtöpitoisuuksiin eri erien kokeissa.

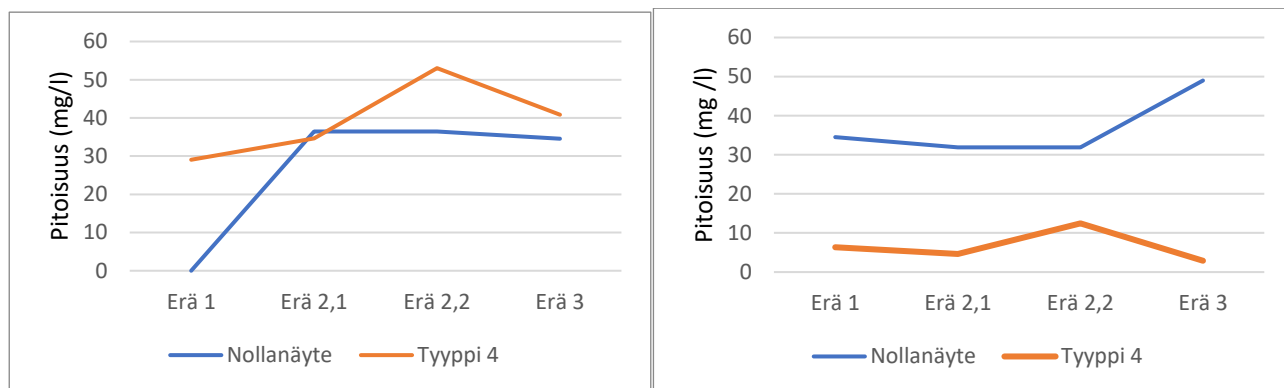
Taulukko 10. Nikkeliä sisältävien kokeiden pH ennen ja jälkeen sekoittamisen.

	pH ennen				pH Jälkeen			
	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4	Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4
Tyyppi 1	X	7,11	6,52	6,20	6,71	7,14	6,71	6,78
Tyyppi 2	X	6,89	6,16	6,13	3,94	6,97	7,12	6,74
Tyyppi 3	X	6,60	5,74	6,33	4,38	6,94	6,98	7,04
Tyyppi 4	X	7,31	6,45	6,26	4,45	8,78	7,67	7,13

5.1.5. Ilman metallia

Taulukko 11. Vesifaasien boori- ja litium-pitoisuudet (mg/l) eri kokeissa.

	Boori			
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3
Nollanäyte	34,49	31,90	31,90	49,00
Koe	6,34	4,60	12,50	2,90
	Litium			
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 2,2	Erä 3
Nollanäyte	n.a.	36,45	36,45	34,56
Koe	29,05	34,60	53,00	40,90



Kuvaaja 10. Vasemmalla litiumin ja oikealla boorin pitoisuudet.

Taulukko 12. Vain litiumia sisältävien kokeiden pH ennen ja jälkeen sekoittamisen.

	pH ennen			pH Jälkeen		
	Erä 1	Erä 2,1	Erä 3	Erä 1	Erä 2,1	Erä 3
Tyhjä	X	7,98	7,77	4,49	11,80	11,70

5.2. Havainnot

5.2.1. Indiumin pelkistys

5.2.1.1. Metyyli-isobutyryliketoni

Indiumin ”tyypin 1” kokeessa ei tapahtunut värin muutosta ja erottuminen tapahtui välittömästi sekoituksen loputtua. Kaikista indiumin erän 1 kokeista ”tyypin 1” vesiliuos oli sekoittamisen jälkeen happamin. Siinä tapahtui myös huomattava metallin menetys, lähes puolet metallista oli siirtynyt orgaaniseen faasiin.

”Tyypin 2” liuos muuttui valkeaksi ja erottuminen tapahtui erittäin hitaasti kestäen useita päiviä. Liuoksen sisältämistä aineista metallia siirtyi orgaaniseen faasiin hieman vähemmän kuin ”tyypin 1” kokeessa mutta hieman yli puolet boorista siirtyi orgaaniseen faasiin. Boorin tulisi esiintyä liuoksissa ainoastaan tetrakis(pentafluorophenyl)boratti(TB^-)-ionin keskusatomina (kuva 2). Boorin ja TB^- -ionin stoikiometrinen suhde on 1:1, joten voidaan suoraan päätellä TB^- -ionien siirtymät boorin määrän muutoksista.

”Tyypin 3” kokeessa liuokset erottuivat hitaasti vihreäksi vesifaasiksi ja keltaiseksi orgaaniseksi faasiksi. Vesifaasi oli aluksi sakeaa ja ajan mittaa keltaista sakkaa alkoi kertyä vesifaasin pohjalle. Käytännössä sama määrä metallia poistui kuin tyypin 1 kokeessa.

”Tyypin 4” kokeen faasit erottuivat nopeasti vihreäksi orgaaniseksi faasiksi ja värittömäksi vesifaasiksi, mutta vain noin 30 % indiumista siirtyi orgaaniseen faasiin. Booria taas poistui noin 85%. Litiumia oli erottumisen jälkeen hieman vähemmän vesifaasissa kuin ”tyypin 2” kokeessa. Rajapintaan ei myöskään kehittynyt kuplia, eikä näkyvää sakkaa. pH muutokset indiumin erän 1 ”tyypin 4, 3 ja 2” kokeiden kohdalla olivat lähes samat noin 0,05 yksikön erolla.

5.2.1.2. 1,2-Diklooribentseeni

Indiumin pitoisuuksien suhteellisissa muutoksissa oli tuloksissa suuria vaihteluja erien välillä. Vasta laske-
malla keskiarvot saatiin niiden käytökselle selkeä kaava. ”Tyypin 1” kokeilla erottuminen oli jälleen nopeaa
ja aikaiseksi saatiin kaksi väritöntä faasia. Keskiarvoltaan näillä oli vähäisin indiumin menetys, vain noin 10 %.
Nämä ovat omien eriensä emäksisimmät liuokset ennen sekoittamista ja sen jälkeen.

”Tyypin 2”-kokeissa sekoitus synnytti valkoisen sakan, joka erottui hitaasti takaisin kahdeksi läpinäkyväksi
liuokseksi. Indiumia menetettiin keskimäärin noin 20 %, mutta booria hyvin vähän verrattuna lähtöarvoon.
Näiden vesiliuokset olivat indium kokeiden toiseksi happamimpia mutta ne heikentyivät hieman sekoituksen
jälkeen.

”Tyypin 3”-kokeissa orgaaninen faasi on aluksi ja lopuksi keltainen ja vesifaasi läpikuultava. Niissä indiumin
menetys on keskiarvolta 14 %. ICP ei löytänyt rautaa vesifaaseista sekoittamisen jälkeen. Nämä liuokset olivat
toiseksi emäksisimpiä indium liuoksista eikä niiden happamuus muuttunut huomattavasti.

”Tyypin 4”-kokeissa erottuminen oli nopeaa, muodostaen vihreän orgaanisen faasin ja läpinäkyvän vesifaa-
sin. Näiden väliin oli muodostunut valkoista sakkaa. Näissä oli myös huomattavimmat metallitappiot indiumin
kohdalla keskiarvolta noin 48 % hukka ja myös boorin hukka oli suuri, keskiarvoltaan noin 70%, mutta suu-
rimmillaan noin 92 %. Nämä olivat aluksi happaimimmat liuokset, mutta sekoittamisen jälkeen happamuus
heikentyi 16 %.

5.2.2. Koboltin pelkistys

5.2.2.1. Metyyli-isobutyryliketoni

Kobolttia poistui metyyli-isobutyryliketoni -kokeissa äärimmäisen vähän.

”Tyypin 1”-kokeen vesiliuos oli happamin erän vesiliuoksista. Sen erottuminen kahdeksi läpinäkyväksi liu-
okseksi oli nopeaa. ”Tyypin 2”-kokeessa faasit erottuivat valkoiseksi sakeaksi vesifaasiksi ja kirkkaaksi orgaa-
niseksi faasiksi. Tämä erottuminen oli hidasta. Mielenkiintoisena havaintona oli, ettei booria keskimäärin
juuri poistunut. Se oli toiseksi happamin MIBK koboltti -kokeiden sekoittamisen jälkeisistä liuoksista.

”Tyypin 3”-kokeessa muodostui valkoinen kerros faasien rajapintaan, samalla muodostui aluksi sakea keltai-
nen orgaaninen faasi ja vihreä vesifaasi. Se oli myös toiseksi emäksisin koboltin MIBK -kokeiden vesiliuoksista.

”Tyypin 4”-kokeessa faasit erottuivat nopeasti mutta kirkastuivat hitaasti. Tähän muodostui vihreä orgaaninen faasi ja läpinäkyvä vesifaasi. Syntyneeseen rajapintaan muodostui kuplia muutaman päivän aikana. Noin 82,5 % boorista poistui sekoittamisen jälkeen mutta kobolttia oli ICP mukaan enemmän kuin aluksi.

5.2.2.2. *1,2,-Diklooribentseeni*

Koboltin 1,2,-DCB kokeiden vesiliuokset olivat vain heikosti happamia ja heikkenivät lähes neutraaleiksi.

”Tyypin 1”-kokeissa erottuminen oli nopeaa ja keskiarvoltaan 9 % kobolttia poistui. Liuokset olivat aluksi happamimmat erissään mutta heikkenivät noin 18 % sekoituksen aikana.

”Tyypin 2”-kokeissa erottui valkoinen sakea vesifaasi ja muodostui sakea kerros vesifaasin lasipintaan. Sekoittamisen jälkeen keskimäärin 22 % koboltista oli poistunut. Booria ei käytännössä menetetty. Sekoittamisen jälkeen liuos oli menettänyt 10 % happamuudestaan.

”Tyypin 3”-kokeissa muodostui valkoinen kerros rajapintaan ja faasit erottuivat keltaiseksi aluksi sakeaksi orgaaniseksi faasiksi kirkastuen myöhemmin ja kirkkaaksi vesifaasiksi. Noin 10 % koboltista poistui. Ne muuttuivat myös noin 18 % emäksisemmäksi.

”Tyypin 4”-kokeiden faasit erottuivat hitaimmin. Erotuksen jälkeen syntyi vihreä orgaaninen faasi ja kirkas vesifaasi. Orgaaninen faasi oli vahvasti emulgoitunut. Ravistamalla saatiin aikaan punertavan ruskea sakka rajapintaan. Noin 65 % koboltista menetettiin. ”Tyypin 4”-kokeiden vesiliuokset olivat aluksi eriensä emäksisiä ja muuttuivat 10 % emäksisemmiksi. Boorista menetettiin noin 82 %.

Koboltin polarograaffi-analyysit seurasivat hyvin ICP:n tuloksia.

5.2.3. Kuparin pelkistys

5.2.3.1. *Metyyli-isobutyrylikoe*

Metyyli-isobutyryliketoni -kokeissa kuparia poistui hyvin vähän sekä ”tyypin 1”- että ”tyypin 4”-kokeessa. Liuosten pH:t säilyivät hieman happamina.

”Tyypin 1”-kokella oli nopea erottuminen ja noin 4 % kuparista poistui.

”Tyypin 2”-kokeessa muodostui valkoinen sakea vesifaasi ja kirkas orgaaninen faasi. Erottuminen oli hidasta. Noin 25,4 % boorista poistui ja 25 % kuparista.

”Tyypin 3”-kokeessa 16 % kuparista poistui. Lopuksi siitä tuli toiseksi emäksisin kuparin MIBK liuoksista. Liuokset erottuivat keltaiseksi aluksi sakeaksi orgaaniseksi faasiksi, joka kirkastui, ja kirkkaaksi vihreäksi vesifaasiksi. Erottuminen tapahtui nopeammin, kuin koboltin vastaavalla kokeella.

”Tyypin 4”-kokeen liuokset erottuivat vihreäksi orgaaniseksi faasiksi ja kirkkaaksi vesifaasiksi, tämä tapahtui nopeasti. Kuparista poistui vain hieman yli prosentti ja boorista 79 %. Tämän lisäksi kuplia alkoi muodostua rajapinnassa ja siitä tuli lopuksi kaikista emäksisin kuparin MIBK -liuoksista.

5.2.3.2. 1,2-Diklooribentseeni

Kuparin 1,2-DCB ITIES:n vesiliuosten pH arvot olivat hyvin lähellä toisiaan ennen sekoittamista.

”Tyypin 1”-kokeet erottuivat nopeasti kahdeksi kirkkaaksi faasiksi ja niillä oli vähäinen happamuuden muutos sekä 15 % kuparin menetys.

”Tyypin 2”-kokeissa muodostui valkoinen sakea vesifaasi. Niillä oli hyvin pieni happamuuden menetys. Noin 20 % kuparista poistui mutta ei selvää boorin menetystä.

”Tyypin 3”-kokeissa vesifaasi vihertyi ja orgaanien faasi säilyi keltaisena. Vesifaasi menetti 44 % kuparista.

”Tyypin 4”-kokeissa menetettiin 76 % kuparista ja 88 % boorista. ”Tyypin 4” -kokeet erottuivat hitaiten kupariliuoksista. Liuokset muuttuivat vihreäksi orgaaniseksi faasiksi ja vihertäväksi vesifaasiksi, näiden väliin muodostui ruskea sakka. Vihertyminen ja sakan muodostuminen alkoi jo ennen sekoittamista. Näissä liuoksissa tapahtui yli kymmenen prosentin happamuuden heikkeneminen.

Polarograafilla otetut mittaukset eivät seuranneet OE-ICP:n käyttäytymistä ja antoivat vain vähäisiä kuparin menetyksiä. Sen mittauksissa oli myös paljon sisäistä hajontaa.

5.2.4. Nikkelin pelkistys

5.2.4.1. Metyyli-isobutyryliketoni

”Tyypin 1”-kokeessa faasit erottuivat nopeasti ja nikkeliä menetettiin vähän. Vesifaasi oli sekoittamisen jälkeen nikkelin MIBK ITIES:n vesifaaseista emäksisin, mutta käytännössä neutraali.

”Tyypin 2”-kokeessa muodostui valkea sakea liuos, joka kirkastui hyvin hitaasti. Noin 23 % nikkelistä poistui vesiliuoksesta ja noin 34 % boorista poistui. Liuos oli myös lopuksi happamin nikkelin MIBK kokeista.

”Tyypin 3”-kokeen faasit erottuivat aluksi sakeaksi keltaiseksi orgaaniseksi faasiksi ja vihreäksi vesifaasiksi. Noin 15 % nikkelistä poistui.

”Tyypin 4”-kokeessa syntyi valkoinen vesifaasi, joka kirkastui, ja vihreä orgaaninen faasi. Tämä kirkastuminen alkoi pohjasta. Noin 12 % nikkelistä poistui ja 86 % boorista. Rajapintaan muodostui myös kuplia. Se oli lopuksi lähes yhtä hapan kuin nikkelin MIBK:n ”tyypin 3”-koe.

5.2.4.2. 1,2-Diklooribentseeni

Nikkeli 1,2,-DCB kokeiden vesifaasit olivat vain heikosti happamia. Happamuus heikkeni kaikissa näissä kokeissa.

”Tyypin 1”-kokeissa erottuminen tapahtui nopeasti ja sen vesifaasilla oli vähäinen happamuuden menetys. Vesifaasi menetti 9 % nikkelistä.

”Tyypin 2”-kokeissa tuli valkoinen sakea vesifaasi ja hyvin pieni happamuuden menetys sekä 18 % nikkelin menetys. Ei huomattavaa boorin menetyksiä.

”Tyypin 3”-kokeissa oli 14 % nikkelin menetys. Muodostui keltainen aluksi sakea orgaaninen faasi ja kirkas vesifaasi.

”Tyypin 4”-kokeissa 52 % nikkelistä menetettiin ja 82 % boorista. Ne erottuivat hitaiten nikkeli liuoksista, vihreäksi orgaaniseksi faasiksi ja kirkkaaksi vesifaasiksi. Rajapintaan muodostui valkoinen sakka.

5.2.5. Ilman metallia

5.2.5.1. Metyyli-isobutyryliketoni

Metyyli-isobutyryliketoni -kokeessa sekoittamisen jälkeen pH oli 4,49 ja 82 % boorista oli poistunut. Heti sekoittamisen jälkeen kehittyi valkoinen sakkakerros rajapintaan. Orgaaninen faasi muuttui keltaisesta vihreäksi ja vesifaasi pysyi kirkkaana.

5.2.5.2. 1,2-Diklooribentseeni

Diklooribentseeni -kokeessa sekoittamisen jälkeen noin 80 % boorista oli menetetty ja muodostui vihreä orgaaninen faasi ja kirkas vesifaasi, niiden väliin muodostui valkoinen sakka. Ne olivat aluksi heikosti emäksisiä mutta muuttuivat vahvasti emäksisiksi sekoituksen jälkeen.

6. Päätelmät

Tavoitteena oli pelkistää metalleja kahden toisiinsa sekoittumattoman liuosfaasin rajapinnalla. Pelkistykseen ajavana voimana oli galvanipotentiaaliero rajapinnan yli, joka oli luotu liuottamalla faaseihin yhteinen anioni, tetrakis(pentafluorophenyl)boraatti-ioni. TB^- oli ainoa ioni, joka pystyi liikkumaan vapaasti faasien välillä, jolloin rajapinta toimi ideaalisti ei polaroituna. Sähköneutraalisuus-sääntö esti tämän vapaan siirtymisen. TB^- siirtyminen tuli mahdolliseksi vain, kun faaseissa syntyi tai katosi ioni ja TB^- -ioni siirtyi kumoamaan varausmuutoksen. Tulokset perustuvat vesiliuosten metallianalyysihin ennen faasien sekoittamista ja sen jälkeen. Analyysi tehtiin OE-ICP:llä, mutta myös polarografiaa käytettiin koboltti-, kupari- ja nikkeli-liuosten pitoisuuksien analysointiin.

MIBK-vesi-systeemi todettiin toimimattomaksi. Siinä tapahtui metallisuolasta riippuen joko heikkoa tai olematonta metallin siirtymistä pois vesifaasista. Ei myöskään havaittu metallisakkojen muodostumista rajapintaan. Yleisesti metallimenetykset muissa, kuin ”tyypin 4”-kokeissa olivat lähes yhtä suuria metallikohtaisesti. Tämä todennäköisesti johtuu rajapinnan liian heikosta polarisoitumisesta, mikä johti ei-toivottuihin reaktioihin. Tätä näkökantaa tukevat havainnot kaikkien erän 1 ”tyypin 3” vesifaasien vahvasta vihertymisestä. Tämän voi aiheuttaa vain sinne orgaanisesta faasista vuotanut DcMeFc, joka on hapettunut joko rajapinnassa tai vesifaasissa. Lisäksi metalli tappiot ”tyypin 3”-kokeissa olivat hieman pienemmät kuin ”tyypin 2”-kokeissa. Havaittiin, että ”tyypin 2”-kokeilla oli vahvat boorin menetykset suhteessa 1,2-DCB järjestelmien vastaaviin kokeisiin, joissa menetykset olivat lähes olemattomat. MIBK-vesi-rajapinnan heikosta polarisaatiosta huolimatta havaittiin paljaalla silmällä värin muutos keltaisesta vihreäksi ”tyypin 4”-kokeiden orgaanisissa faaseissa. Nämä havainnot viittaavat johonkin kilpailevaan reaktioon. Suurella todennäköisyydellä tämä reaktio oli vedyn muodostumista vesifaasien vetyioneista. MIBK pääkokeiden pH laskee suhteessa 1,2-DCB-kokeiden pH ennen sekoittamista, vaikka niiden koostumukset ovat lähes samat. Rajapintoihin muodostuu myös kaasukuplia, mutta sillä ei ole ilmakehän kanssa suoraa kontaktia, eli vain vesi tai suolat voivat toimia sen kaasulähteinä. DcMeFc on aikaisemmin käytetty vedyn tuottamiseen ITIES:ssa ja vetyä muodostuu herkästi sähkökemiallisten reaktioiden sivutuotteena. Muodostunut kaasu on voinut olla myös veden hydroksidin pelkistämisestä muodostunutta happea. Tätä tukee se, että protonien määrä vesifaasissa kasvoi, mikä näkyy happamuuden kasvuna. Indium ja metalliton ITIES käyttäytyvät tästä trendistä poiketen. Metallittomassa-kokeessa voin vain spekuloida muodostuneen sakan sisältöä, koska lituimin mittaus, ennen sekoittamista, epäonnistui.

Kaikissa 1,2-DCB ”tyypin 4”-kokeissa jäi jäljelle huomattavia määriä booria. Boorin jakautuminen faasien välillä synnyttää Galvaanisen potentiaalin, mikä ajaa metallin pelkistymisreaktiota. Näissä ITIES:ssa metallin suolan pelkistyminen vaatii boorin siirtymistä orgaaniseen faasiin sähköneutraalisuuden säilyttämiseksi. Tässä tutkimuksessa ITIES:ssa, oli metallia ylimäärin verrattuna booriin, samoin DcMeFc:tä. Tämä käytännössä tarkoittaa, että reaktioiden ajauduttua loppuun, olisi joko boorin pitänyt loppua vesifaasista tai boorin jakautumisen aiheuttaman galvaanisen potentiaalin muuttua liian heikoksi, jotta se oli voinut jatkaa metallin pelkistämisen reaktion ajamista. Koska boori ei loppunut, oli galvaanisen potentiaalin muututtava liian heikoksi. Mittauksista saatujen pitoisuuksien perusteella ja Bjerrunin teorian pohjalta laskettujen ionien pariutumiskertoimien avulla laskettiin TB^- -ionien aktiivisuudet kussakin faasissa. Sijoittamalla nämä Nernst-Donnayhtälöön (yhtälö 7) TB^- -ionien rajapinnan ylityspotentiaalin 660 mV (12) kanssa saatiin jäljellä olevat galvaaniset potentiaalit. Tämä, DcMeFc hapettumispotentiaali 1,2-DCB:ssä 60 mV (12) ja metallin pelkistymispotentiaali sijoitettiin kaavaan 7, josta sain vielä arvoiksi positiivisia potentiaaleja. Tämä viittaa siihen, ettei pelkistyminen ajautunut loppuun. Todennäköisenä syynä oli, että sekoitus aika oli liian lyhyt.

Syntynyt metallin määrä voidaan päätellä boorin menetyksestä. Se oli suurinta ”tyypin 4:n” liuoksissa keskimäärin kuparin liuoksilla, joissa menetettiin 88 % boorista. Tätä seurasivat nikkelin ja koboltin liuosten 82 % ja indiumilla tyypin 4:llä menetys oli vain 70 %. Näiden käyttäytyminen seuraa niiden pelkistymispotentiaalien välisiä suhteita. Metallien pelkistymisreaktioiden nopeus on suoraan suhteessa niiden pelkistymispotentiaalien suuruuteen. Metallisuoloista muodostuneiden metallien määrät seuraavat tätä suhdetta. Metalleja menetettiin enemmän kuin boorin siirtymien tulisi sallia. Ylimäärän oletetaan olleen reagoimatta metalliksi. Eniten ”tyypin 4” -kokeista suolasta siirtyi orgaaniseen faasiin reagoimatta kupari liuoksista, keskimäärin 32 %. Tätä seurasi koboltti 24 %, indium 13 % ja viimeisenä nikkeli 11 %. Pelkässä ”tyypin 2”-kokeessa vastaavat luvut olivat, koboltti 22 %, kupari 20 %, nikkeli 18 % ja indium 18 %.

Nikkelin ja koboltin polarograafianalyysit tuottivat samanlaisia tuloksia kuin ICP, mutta kuparin käyttäytymisen oli epäyhtenäistä OE-ICP:llä saatujen tulosten kanssa, kuten kuvaajasta 6 näkyy ja sillä oli suuria sisäisiä vaihteluita.

6.1. Johtopäätökset

Todettiin, että 1,2-DCB-vesi ITIES:lla voidaan pelkistää metalleja. Havaitsin tämän toimivan myös negatiivisen pelkistymispotentiaalin omaaville metalleille indiumille, koboltille ja nikkelille, joita aikaisemmin ei ole pelkistetty ITIES:ssa. Niiden käyttäytyminen seurasi jo tunnettuja sähkökemiallisia sääntöjä hyvin ja menetelmä on helposti kokoon laitettavissa ja käyttäytyy luotettavasti. Onnistuin myös tuottamaan kuparia kuten aikaisemmissa tutkimuksissakin. (10)

Kuparilla on onnistuttu tuottamaan samankaltaisia menetelmiä käyttäen nanopartikkeleja ja ulkoisen olemuksensa pohjalta syntyneet metallisakat koostuivat näiden nanopartikkeleista. Tämän todentaminen ja nanopartikkeleiden ominaisuuksien määrittäminen ovat mahdollisia tulevia kehittämiskohteita. Smaoin myös muiden negatiivisen pelkistyspotentiaalin omaavien metallien pelkistäminen samantyyppisessä ITIES:ssa. Tulevaisuudessa voidaan myös tutkia reaktioiden loppuun viemistä pitemmällä reaktioajalla tai käyttämällä metallisuolojen ja ajavan TB^- -ionin erilaisia keskinäisiä suhteita.

Lähdeluettelo

1. **Murtomäki, Lasse.** *Ion transfer across the aqueous/organic solution interface*, Väitöskirja TKK. Espoo : s.n., 1991.
2. *Nucleation at liquid/liquid interfaces: galvanostatic study.* **Johans, C, Kontturi, K and Schiffrin, D J.** 526, 2002, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 29-35.
3. *Molecular electrocatalysis at soft interfaces.* **Méndez, Manuel A, et al.** 2010, *Physical Vhemistry Chemical Physics*, Vol. 12, pp. 15163-15171.
4. *Particle deposition and catalysis at the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES): A mini-review.* **Rodgers, Andrew N. J, Booth, Samuel G and Robert, Dryfe A.W.** 2014, *Electrochemistry Communications*, Vol. 47, pp. 17-20.
5. *Controlled deposition of nanoparticles at the liquid-liquid interface.* **Platt, Mark, Dryfe, Robert A. W. and Roberts, Edward P. L.** 2002, *Chemical Communication*, pp. 2324-2325.
6. *Electrodeposition at polarisable liquid/liquid interfaces: The role of interfacial tension on nucleation kinetics.* **Johans, Christoffer, Liljeroth, Peter and Kontturi, Kyösti.** 4, 2002, *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 1067-1071.
7. **Stockmann, Jane T, et al.** Mechanism of oxygen reduction by metallocenes near liquid/liquid interfaces. *Journal of Elcetroanalytical Chemistry.* 2014, 729, pp. 43-52.
8. **Peljo, Pekka.** *Proton Transfer Controlled Reactions At Liquid-liquid Interfaces.* Espoo : Aalto University, 2013.
9. **Peljo, Pekka, Bichon, Marie and Girault, Hubert H.** Ion transfer battery: storing energy by transferring ions across liquid –liquid interfaces. *Chemical cmommunication.* 14 6 2016, 52, pp. 9761-9764.
10. *Cu Nanoparticle Electrodeposited at Liquid-Liquid Interfaces: A highly Efficient Catalyst for the hydrogen evolution Reaction.* **Aslan, Emre, Patir, Imren Hatay and Ersoz, Mustafa.** 21, 2015, *Chemistry A European Journal Communication*, pp. 4585-4589.
11. **Peljo, Pekka and Girault, Hubert H.** Liquid/Liquid Interfaces, Electrochemistry at. *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* 2012, pp. 1-28.
12. *Extraction of metals under Galvani potential control.* **Nieminen, Eemi, et al.** 2017, *Current Topics in Electrochemistry*, pp. 67-80.
13. **Cheng, Yufei and Schiffrin, David J.** A study of 2-heptanone and 2-octanone as solvents for two-phase electrochemistry. Part 1. Simple ion tranfers. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1995, 409, pp. 9-14.
14. **Vanýsek, P.** *Electrochemsitry on Liquid/Liquid Interface.* Hemsbach : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985. 978-3-540-15677-2.
15. **Quin, Bernadette, et al.** Electron transfer at micro liquid-liquid interfaces. *Electrochimica Acta.* 1998, 44, pp. 47-57.
16. **Ha, Sung Ho, Mai, Ngoc Lan and Koo, Yoon-Mo.** Butanol recovery from aquaeous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction. *Process biochemistry.* 2010, pp. 1899-1903.
17. **Bard, Allen J and Faulkner, Larry R.** *Electrochemical Methods.* pp. 458-464.

18. Bard, Allen J and Zoski, Cynthia G. *Electroanalytical chemistry*. Boca Raton : CRC Press, 2010. Vol. 23. 978-1-4200-8485-6.
19. Girault, H. H. J. and Schiffrin, D. J. *Electroanalytical chem.* [book auth.] Allen J. Bard. *Electroanalytical chem.* New York : Marcel Dekker, 1989, Vol. 15, pp. 1-142.
20. Nieminen, Jonas J., et al. Hydrogen evolution catalyzed by electrodeposited nanoparticle at the liquid/liquid interface. *Chemical Communication*. 8 March 2011, 47, pp. 5548-5550.